Anilinschwarz

und seine

Anwendung in Färberei und Zeugdruck

von

E. Noelting und A. Lehne




So very, very
true, and so
very, very
pretty.
Just as
pictured.

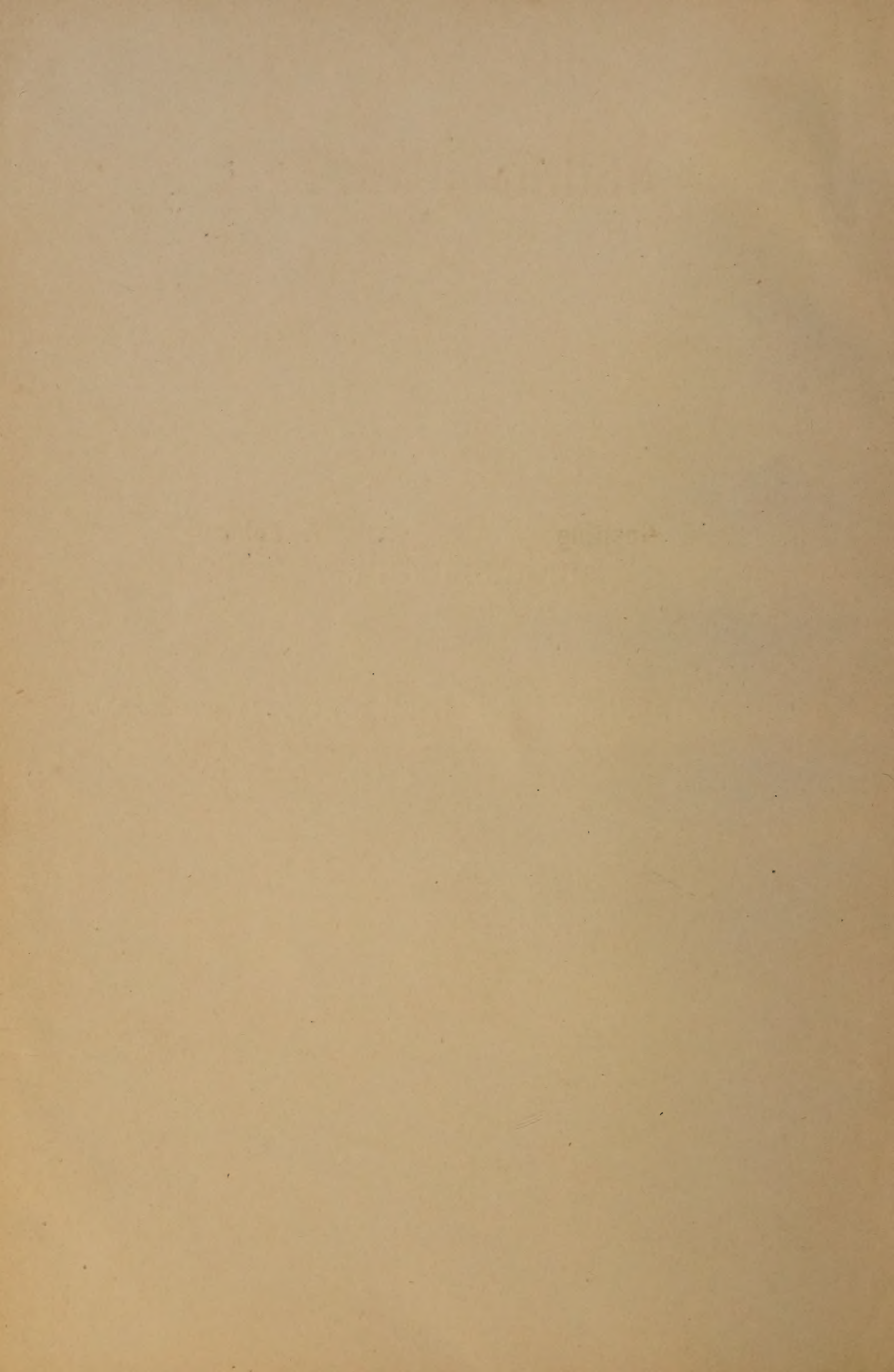


A M. Horace Koechlin
Souvenir amical E. N.

Anilinschwarz

und

seine Anwendung in Färberei und Zeugdruck.



Anilinschwarz

und

seine Anwendung in Färberei und Zeugdruck

von

Dr. E. Noelting und **Dr. A. Lehne**

Director der Chemie-Schule in Mülhausen i. E. — Herausgeber der Färber-Zeitung.

**Mit 11 Abbildungen im Text
und 32 Zeugdruckmustern und Ausfärbungen auf 4 Tafeln.**



Berlin.

Verlag von Julius Springer.

1892.

Vorwort.

Unter dem Titel „Histoire scientifique et industrielle du noir d'aniline, par E. Noelting“ ist vor zwei Jahren das dieser Bearbeitung zu Grunde liegende Werk erschienen. Der Zweck desselben war ein vorwiegend polemischer, es sollte vor allem das Unberechtigte der Patente des Herrn Samuel Grawitz beweisen. Es ist zur Genüge bekannt, in welcher Weise die französischen Färber und Industriellen durch diese Patente geschädigt wurden, welche bis jetzt immer noch nicht von den französischen Gerichten für nichtig erklärt wurden, obgleich die Processe seit vielen Jahren anhängig sind. Das deutsche Patentamt hat im Jahre 1877 in zwei Instanzen die Grawitz'schen Patentansprüche abgewiesen. Aus diesem Grunde fand in der vorliegenden deutschen Bearbeitung der rein polemische Theil nur insoweit Berücksichtigung, als er von allgemeinem Interesse für die Geschichte des Anilinschwarz erschien.

Andererseits haben wir sehr viele neue Vorschriften, ein Kapitel über die Prüfung von Ausgangsmaterialien, vier Beilagen mit Druckmustern und Ausfärbungen, möglichst ausführliche Erläuterungen zu denselben, ferner die Beschreibung und Abbildungen einiger Apparate neu aufgenommen.

Von verschiedenen Seiten wurden wir in freundlicher Weise mit Auskunft und Mustern unterstützt, wir sprechen dafür auch an dieser Stelle unsern Dank aus.

Möge dies Buch auch in seiner jetzigen Gestalt eine wohlwollende Aufnahme finden.

Mülhausen i. E. und Berlin, im Oktober 1891.

Dr. E. Noelting. Dr. A. Lehne.



Inhalt.

	Seite
Vorwort	V
Kapitel I. Historische Einleitung	1
Kapitel II. Theorie der Bildung des Anilinschwarz	21
Das Vergrünen von Anilinschwarz	22
Kapitel III. Anwendung von Anilinschwarz im Zeugdruck	26
I. Anilinschwarz in Pulver	26
II. Bildung von Anilinschwarz auf dem Gewebe	27
Kapitel IV. Anwendung von Anilinschwarz in der Färberei	52
Nachtrag zu Kapitel III und IV	74
Kapitel V. Untersuchung der wichtigsten Ausgangsmaterialien	86
I. Anilin	86
II. Anilinsalz	87
III. Chlorsaures Kali	89
IV. Chlorsaures Natron	89
V. Kaliumbichromat	89
VI. Natriumbichromat	90
Prüfung und Untersuchung von Anilinschwarz-Färbungen	90
Erläuterungen zu den Mustertafeln	94
Zusätze	105
Sachregister	107
Namenregister	109

Druckfehler-Berichtigung.

Seite 53, Zeile 10 v. u. lies: wenn sie in zu grossen . . ., anstatt: wenn sie zu grossen.

Seite 62, Zeile 12 v. u. lies: 25 Liter Eisenchlorür von 20° B. hinzugefügt und die zum Netzen der Stränge erforderliche Menge Wasser.

Seite 63, Zeile 4 v. o. lies: Lösungen von Kaliumchlorat und Chromat.

Seite 63, Zeile 9 v. u. lies: sondern für seine Deshydratirung, statt: sondern an seiner Deshydratirung.

KAPITEL I.

Historische Einleitung.

Wie die Entdeckung des Anilinroths als ein Ergebniss der Beobachtungen Natanson's und Hofmann's anzusehen ist, so lässt sich der Ursprung des Anilinschwarz auf die bereits sehr alten Arbeiten von Runge, Fritzsche und A. W. Hofmann zurückführen.

Runge[1]) beobachtete schon im Jahre 1834 folgende Thatsachen:

Wenn man zu salpetersaurem Kyanol (Anilin), welches sich auf einer bis 100° erhitzten Porzellanplatte befindet, Kupferchlorid hinzufügt, so nimmt man die Bildung einer dunkelgrünen nahezu schwarzen Farbe wahr. Wird ein Tropfen einer Lösung von salzsaurem Kyanol auf einer bis 100° erhitzten Porzellanplatte mit rothem chromsaurem Kali versetzt, so entsteht ein tiefschwarzer Fleck, in welchem ein rother Farbstoff nachweisbar ist.

Salzsaures Kyanol, aufgedruckt auf Baumwollstoff, welcher mit Bleichromat gefärbt ist, erzeugt binnen 12 Stunden grüne waschechte Muster.

Fritzsche[2]) stellte mit Anilin, welches er aus Indigo erhalten hatte, nachfolgende Versuche an:

Wenn zu Anilinsalzlösungen Chromsäure hinzugefügt wird, bildet sich ein Niederschlag, welcher zuweilen dunkelgrün, zuweilen blauschwarz ist; da dieser Niederschlag immer, sogar in sehr verdünnten Anilinsalzlösungen entsteht, so kann die Chromsäure als ein gutes Mittel zum Nachweis des Anilins bezeichnet werden. Der Niederschlag hinterlässt bei dem Glühen stets grosse Mengen von Chromoxyd, selbst dann, wenn er in einer sauren Lösung entstanden ist.

Fritzsche hat sich vergeblich bemüht[3]), die Zusammensetzung des fraglichen Körpers festzustellen. Er erhielt Producte, welche sich schon

[1]) Runge, Moniteur scientifique 1863, 533—534. — Färber-Zeitung, Jahrg. 1889/90, S. 195.

[2]) Fritzsche, Journal f. prakt. Chemie XX, 454 (1840).

[3]) Fritzsche, Journal f. prakt. Chemie XXVIII, 203 (1843).

durch ihr äusseres Ansehen unterschieden, je nachdem er mehr oder weniger Chromsäure anwendete oder in mehr oder weniger saurer Lösung arbeitete; selbst die Producte, welche identisch schienen, ergaben bei der Analyse verschiedene Zahlen. Der Gehalt an Kohlenstoff schwankte zwischen 33,93 und 62,66 Procent, der an Chromoxyd zwischen 31 und 2,12 Procent.

Der genannte Chemiker[1]) fügte zu einer mit gleichen Raumtheilen Alkohol gemischten Anilinsalzlösung eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von chlorsaurem Kali und beobachtete, dass sich nach einiger Zeit — und zwar um so sicherer, je langsamer die Bildung stattfand — ein flockiger, schön indigoblauer Niederschlag zu Boden setzte. Waren die Lösungen etwas concentrirter, so erhielt man eine Masse von teigartiger Beschaffenheit.

Wird filtrirt und mit Alkohol ausgewaschen, so geht die blaue Farbe im gleichen Verhältnisse, wie die Säure verschwindet, in eine grüne über, und nach dem Trocknen hinterbleibt ein dunkelgrüner Körper von beträchtlich vermindertem Volum. Dieser enthält 16 Procent Chlor und scheint die Zusammensetzung zu haben:

$$C_{24}H_{20}N_4Cl_2O = 4C_6H_7N - 8H + O + 2Cl$$ [2]).

Die von diesem blauen Körper ablaufenden Laugen liefern mit chlorsaurem Kali und sodann mit Salzsäure behandelt Chloranil.

Bei der wechselseitigen Einwirkung von chlorsaurem Kali, Salzsäure und von einem oxydirbaren Körper wie Alkohol bildet sich zweifelsohne chlorige Säure oder andere noch niedrigere Oxydationsstufen des Chlors. Diese Ueberlegung veranlasste ohne Zweifel Hofmann[3]), die Einwirkung der chlorigen Säure auf salzsaures Anilin zu studiren; er erhielt thatsächlich auf diese Weise sehr leicht und augenblicklich den blauen Körper von Fritzsche.

Beissenhirtz[4]) beobachtete, dass bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und einigen Tropfen einer Lösung von Kaliumbichromat auf Anilin oder eines seiner Salze die Mischung eine rein blaue Färbung annahm, welche nach einiger Zeit verschwand.

Crace Calvert[5]), Clift und Lowe und gleichzeitig Willm erhielten den grünblauen Farbstoff von Fritzsche durch Einwirkung von chlorsaurem Kali auf salzsaures Anilin; sie hatten auch, wie wir weiter unten sehen werden, die glückliche Idee, diese Färbung auf der Faser selbst zu erzeugen.

Willm stellt den Farbstoff dar, indem er Eisenchlorid mit salpetersaurem Anilin vermischt; nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit violett, und

---

[1]) Fritzsche, Journal f. prakt. Chemie XXVIII, 202 (1843).

[2]) Die Gleichung ist ungenau wiedergegeben von Kopp, Moniteur scientifique 1861 S. 75, und Dictionnaire de Wurtz, Bd. I, S. 325.

[3]) Hofmann, Liebig's Annal. XLIII, S. 66, Monit. scientifique 1861 S. 75.

[4]) Beissenhirtz, Liebig's Annal. LXXXVII, S. 376.

[5]) Crace Calvert, Lectures on Coal Tar Colours, Manchester, Palmer & Howe, 1 u. 3 Bond Street; London, Trübner & Co. (ohne Datum; stammt, dem Inhalte nach zu urtheilen, aus dem Jahre 1862).

der blaue Niederschlag fällt zu Boden. Die gleiche Reaction findet statt, wenn Eisenchlorid durch Kaliumbichromat ersetzt wird[1]).

Emil Kopp[2]) wiederholte die Versuche von Fritzsche und stellte zahlreiche Versuche über die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Anilin an.

Indem er salpetersaures Anilin in wässriger Lösung mit pulverisirtem chlorsaurem Kali mischt, dann eine starke Säure und etwas Zucker — um die Einwirkung zu mildern — hinzufügt und das Ganze an einen mässig warmen Ort stellt, erhält er nach 8 Stunden reichliche Mengen eines sehr dunklen Niederschlags. Derselbe erscheint nach dem Filtriren, Auswaschen mit ganz reinem, zuletzt mit schwach ammoniakalischem Wasser blau. Getrocknet lässt er sich leicht pulverisiren und besitzt eine ziemlich grosse Färbekraft. In Alkohol löst sich eine gewisse Menge eines violetten Farbstoffs, der Rückstand stellt eine ziemlich reine dunkelblaue Farbe dar.

Wenn man dieselben Reactionen auf der Faser vor sich gehen lässt, sind sehr interessante von Willm theilweise schon beschriebene Farbenerscheinungen zu beobachten. Das Verhältniss der zur Verwendung kommenden Stoffe kann — unbeschadet des Resultats — ziemlich variiren.

Kopp übersättigt z. B. 10 Theile Anilin mit 15 Theilen käuflicher Salpetersäure (wobei ein saures Anilinnitrat entsteht) und verdünnt mit der 6—8fachen Menge Wassers. Er verdickt mit Gummi oder Dextrin und fügt dann 10 Theile Zucker, 4—8 Theile fein pulverisirtes chlorsaures Kali oder — noch besser — löslicheres chlorsaures Natron zu. Die in der Kälte angesetzte Farbe wird erst aufgedruckt, wenn durch ihre bläuliche oder grünliche Färbung der Beginn der Reaction sich angezeigt hat. Dieselbe ist auch dann noch vollständig durchscheinend. Man druckt sodann auf Baumwollstoff, derselbe wird der Luft ausgesetzt und färbt sich im Laufe von 24—36 Stunden immer mehr. Die Zeichnungen sind dunkelgrün und häufig recht hübsch in der Farbe; um dieselbe zu fixiren, genügt Trocknen bei mässiger Wärme.

Kopp schildert nun das Verhalten eines derartigen Druckmusters gegen verdünnte Säuren oder schwach alkalische Flüssigkeiten; in ersteren bleibt die grüne Farbe unverändert; wenn man in kalkhaltigem oder schwach alkalischem Wasser spült, geht die Farbe in ein mehr oder weniger röt-liches Blau über, welches durch Säuren wieder in die ursprüngliche grüne Farbe zurückverwandelt wird. Diese Umwandlung durch Säuren oder Alkalien kann sehr häufig wiederholt werden. Dasselbe Verhalten zeigt der isolirte Farbstoff. Kopp schliesst hieraus, dass die grüne und blaue

---

[1]) J. Persoz beobachtete die Bildung des fraglichen grünen Farbstoffs, als er zwei Lösungen von salzsaurem Anilin und Eisenchlorid zusammengoss und kurze Zeit erhitzte (Traité de chimie de Pelouze et Fremy, édition de 1860—62, Bd. VI, S. 291).

[2]) Emil Kopp, Monit. scientifique 1861, S. 75.

Farbe eine und dieselbe Substanz sind, deren verschiedenartige Färbung nur von der sauren, neutralen oder alkalischen Beschaffenheit der Flüssigkeit abhängt. In neutralem Zustand ist die Verbindung blau, unlöslich in Wasser, in Alkohol, Säuren und Alkalien. In Berührung mit der verdünntesten Säure geht das Blau sofort in Grün über; Alkalien oder kohlensaure Alkalien führen die grüne Farbe wieder in Blau oder selbst in rötliches Blau zurück.

Mit Anilinblau gefärbter Baumwollstoff veränderte sich bei dem Seifen nicht und erwies sich auch bei vierwöchentlicher Einwirkung des Sonnenlichts (allerdings im Winter) als sehr echt[1]). Anilinblau hält demnach einen Vergleich mit Küpenblau aus. Reductionsmittel, z. B. Zinnoxydul-Natron mit einem Ueberschuss an Alkali, welches Indigo fast augenblicklich reducirt, greift Anilinblau in der Kälte in keiner Weise an, wenn die Lösung nicht übermässig concentrirt ist. Kopp beobachtete auch, dass nur dann genügend reine Farbtöne erzielt werden, wenn man die Reaction sehr langsam bei einer möglichst niedrigen Temperatur vor sich gehen lässt. Wird erhitzt, so verläuft die Reaction stürmisch, es bilden sich harzige Producte, und die Flüssigkeit nimmt eine matte, mehr oder weniger bläulichrothe oder röthliche Färbung an.

Auf der Faser bildet sich die grüne Farbe viel leichter wie in der Lösung, und in dieser kann man, selbst wenn sie sauer ist, Niederschläge von blauer Farbe erhalten.

Eisenchlorid, auf salpetersaures Anilin einwirkend, giebt Veranlassung zur Bildung einer ganz ähnlichen röthlichblauen Verbindung.

Eine vollständig neutrale Lösung von Eisenchlorid, erhalten durch Einwirkung von trockenem Chlor auf Eisendrahtspiralen, vermischt mit der Lösung einer äquivalenten Menge neutralen salpetersauren Anilins, bleibt zunächst vollkommen klar und gelb. Allmählich wird sie purpurroth und scheidet schliesslich einen körnigen röthlichblauen Niederschlag aus. Die darüber stehende Lösung bleibt purpurfarbig. Wenn eine derartige Mischung von neutralem Eisenchlorid und salpetersaurem Anilin verdickt und aufgedruckt wird, bildet sich an der Luft ein ziemlich dunkles Grün, welches echt ist. Wird der Stoff nach 2 Tagen in kalkhaltigem Wasser gewaschen, so nimmt er eine matte rothblaue Farbe an; dieselbe wird lebhafter, wenn das Eisenoxyd, welches die matte Farbe bewirkt, durch verdünnte Salzsäure weggenommen und dann der Stoff in einer grossen Wassermenge gespült wird. Das so erhaltene röthliche Blau wird durch Alkalien nicht mehr verändert. Man kann auch das käufliche Eisenchlorid verwenden, wenn man die freie Säure desselben mit Anilin neutralisirt.

Bei dem Mischen von neutralem chromsaurem Kali und reinem neutralem salpetersaurem Anilin erfolgt keine Reaction; eine solche tritt ein, sowie man mit reiner Salpetersäure ansäuert, dann scheidet sich ein blauer Niederschlag ab. Derselbe enthält viel Anilinviolett oder Indisin (Perkin'sches Violett), welches mit Alkohol ausgezogen und durch die schöne blaue Farbreaction

---

[1]) Nach einer Privatmittheilung von Kertész vergrünt es in starkem Maasse.

mit Schwefelsäure charakterisirt werden kann. Werden pulverisirtes rothes Blutlaugensalz und trocknes salpetersaures Anilin in äquivalenten Mengen mit einander gemischt, so ist selbst nach sehr langer Zeit keine Einwirkung wahrzunehmen. Sobald man aber Wasser hinzufügt, wird die Flüssigkeit grün. Erst wenn das Ganze bei etwa 50—60° C. ruhig stehen bleibt, scheidet sich ein Niederschlag von leidlich schöner rothblauer Farbe ab. Derselbe löst sich nach dem Filtriren und Trocknen in Alkohol mit einer ziemlich satten rothvioletten Farbe. Das Filtrat ist röthlich; beim Erwärmen desselben scheidet sich ein neuer Niederschlag ab, der aber weit weniger blau ist; gleichzeitig ist die Entwicklung von Blausäure zu beobachten.

Wenn die Lösung des Blutlaugensalzes, welche mit salpetersaurem Anilin vermischt ist, mit Gummi verdickt wird, oder, wenn man diese Salze trocken zu warmer Stärkeverdickung hinzufügt, erhält man eine grüne Farbe, welche sich gut auf Baumwollstoff aufdrucken lässt. In etwas feuchter, lauwarmer Luft entwickelt sich ein ziemlich lebhaftes helles Grün; durch Aenderung des Zusatzes von Blutlaugensalz und salpetersaurem Anilin kann die Nuance mehr oder weniger dunkel und das Grün bläulicher — selbst röthlicher — erhalten werden. Bei dem Dämpfen, selbst beim Spülen, wird das Grün allmählich mehr oder weniger bläulich oder röthlich. Unter dem Einfluss von Säuren wird die Nuance in diesem Falle bläulicher, durch Alkalien wird sie etwas heller.

Kopp hält es nicht für ausgeschlossen, dass diese Reaction, welche sich von allen anderen dadurch unterscheidet, dass nicht mit sauren Flüssigkeiten, sondern mit vollständig neutralen Körpern gearbeitet wird, einer praktischen Anwendung fähig ist.

Ch. Lauth hat die Bildung von Anilinblau durch Wasserstoffsuperoxyd beobachtet. Er fügte zu einer Lösung von 1 Theil Anilin in 10 Theilen käuflicher Salzsäure, welche mit Wasser auf 100 Theile verdünnt worden, allmählich 2 Theile Bariumsuperoxyd. Nach einigen Stunden bildet sich ein reichlicher Niederschlag von Anilinblau, welcher alle Reactionen des mit chlorsaurem Kali erhaltenen zeigt[1]).

Der blaue Körper, welcher durch Säuren grün wird, erhielt von Crace Calvert, Clift und Lowe den Namen „Emeraldin". Wenn Emeraldin auf dem Gewebe entwickelt wird mit salpetersaurem Anilin, chlorsaurem Kali bei Gegenwart von einem Eisenoxydsalz oder einem anderen Oxydationsmittel, oder wenn die Farbe auf dem Gewebe mit einer verdünnten Lösung von Kaliumbichromat oder Chlorkalk oxydirt wird, erhält man Schwarz. (Wir kommen auf diese Reaction zurück, wenn wir die Erzeugung von Anilinschwarz auf dem Gewebe besprechen.)

Körper, welche zweifelsohne mit den Oxydationsproducten der „Emeral-

---

[1]) Mit Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure gelingt diese Reaction nicht, man muss Salzsäure nehmen, welche durch Wasserstoffsuperoxyd zu Chlor oder sogar zu Oxyden des Chlors oxydirt wird. Anilin und Wasserstoffsuperoxyd in essigsaurer Lösung geben keine Spur von Schwarz. (Noelting.)

dine“ identisch sind, werden bei der Darstellung des im Jahre 1856 von Perkin[1]) entdeckten Mauveïns erhalten.

Wenn in der Kälte die Lösungen gleicher Moleküle von schwefelsaurem Anilin und Kaliumbichromat gemischt werden, bildet sich nach 10—12 Stunden ein schwarzes Pulver, welches filtrirt, gewaschen und getrocknet wird. Hierauf zieht man zur Entfernung harziger Stoffe so lange mit leichtem Theeröl aus, als sich dasselbe noch braun färbt, dann behandelt man mit Alkohol, um von dem violetten Farbstoff zu trennen. Der Rückstand ist ein in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches schwarzes Pulver.

Dieses Pulver enthält eine grosse Menge von Chromoxyd; so viel uns bekannt, ist aber niemals festgestellt worden, ob das Chrom mit dem schwarzen Farbkörper wirklich verbunden oder ob es nur als eine mechanische Beimengung anzusehen ist[2]).

Da Perkin's Violett bald industrielle Bedeutung erlangte, wurden verschiedene andere Verfahren für seine Darstellung patentirt oder beschrieben. Bei allen diesen Verfahren ist, wie auch bei demjenigen Perkin's, die Ausbeute von violettem Farbstoff gering, das wesentliche Product der Reaction ist stets der schwarze Körper.

Bolley, Beale und Kirkham, Ch. Lauth und P. Depouilly[3]) wenden eine Lösung von Chlorkalk an, Greville Williams Lösungen äquivalenter Mengen von übermangansaurem Kali und schwefelsaurem Anilin.

Kay erhitzt 50 Theile Anilin, 40 Theile Schwefelsäure von 66 ^{0} B., 1400 Wasser und 200 Mangansuperoxyd auf 100 ^{0}.

Price fügt zu einer kochenden Lösung von 1 Aequivalent Anilin in 2 Aequivalenten Schwefelsäure 1 Aequivalent Bleisuperoxyd, um einen violetten Farbstoff (Mauveïn), und 2 Aequivalente, um einen rothen Farbstoff (Safranin) zu erhalten.

Dale und Caro lassen 1 Aequivalent Anilinsalz (essigsaures, salzsaures, schwefelsaures oder salpetersaures Anilin) mit 6 Aequivalenten Kupferchlorid ungefähr 3 Stunden kochen[4]). Der schwarze Niederschlag wurde nach Extraction des violetten Farbstoffs schon im Jahre 1862 als Albuminfarbe an die Zeugdrucker verkauft.

Bisher waren Anilinblau oder Anilinschwarz in Pulver nur im Laboratorium oder als Nebenproduct bei der Darstellung von Violett erhalten worden. Seit 1865 findet man Patente und Vorschriften, welche die Darstellung des Schwarz selbst bezwecken.

Boboeuf[5]) stellt es dar, indem er Lösungen von salzsaurem Anilin

---

[1]) Englisches Patent vom 26. August 1856. Französ. Patent Nr. 36,140 vom 8. April 1858.

[2]) Das als Nebenproduct beim Violett erhaltene Schwarz ist kein Emeraldin, sondern ein höher oxydirtes Product, es ist selbst mit schwefliger Säure kaum vergrünlich. (Noelting.)

[3]) Dictionnaire de Wurtz, Bd. I, S. 311.

[4]) Crace Calvert, Lectures on Coal Tar Colours, S. 24.

[5]) Boboeuf, französ. Patent Nr. 68,079 vom 15. Juli 1865.

und Kaliumbichromat mischt und dann Säure zufügt oder besser, indem er eine Lösung von 1 Theil Anilin in 2 oder 3 Theilen Salzsäure von 20 oder 22 ° B. zu einer Lösung von Kaliumbichromat hinzufügt[1]. Dem angewendeten Anilinsalz entsprechend is der Niederschlag schwarz oder blau mit wechselnder Nüance.

Alland[2] lässt eine Lösung von 20 gr. Anilin und etwa 100 gr. Salzsäure einige Minuten kochen und fügt dann allmählich etwa 5—6 gr. Aetzkali und 10 gr. Kaliumbichromat zu. Etwas von dieser Flüssigkeit zu einer Lösung von Chlorcalcium und Soda von ca. 5 ° B. gegossen, erzeugt sofort einen schwarzen Niederschlag, welcher zum Drucken Verwendung finden kann.

Alfred Paraf[3] stellt durch Umsetzung von kieselfluorwasserstoffsaurem Anilin und chlorsaurem Kali chlorsaures Anilin dar. Man kann dessen Lösung kochen, ohne dass Spuren von Schwarz auftreten, es genügt aber, 1 oder 2 Tropfen Salzsäure hinzuzufügen, um die sofortige Bildung eines schwarzen Niederschlags zu bewirken. Dieses Schwarz enthält keine Spur einer Metallverbindung. Es hat den grossen Vortheil, an der Luft nicht grün zu werden.

Nach einer Notiz im Moniteur scientifique von 1864 S. 433 fand der unlösliche Rückstand, erhalten bei der Darstellung von Violett nach dem Verfahren von Perkin (mit Bichromat) im Zeugdruck Anwendung als schwarze oder graue Albuminfarbe.

Dullo[4] stellte Anilinschwarz in Pulver dar durch Behandlung von salzsaurem Anilin mit Kaliumbichromat oder mit einer Mischung aus Eisenchlorid und chlorsaurem Kali oder auch durch Oxydation von Anilinsalz in saurer Lösung vermittelst Kaliumpermanganat.

Um Schwarz auf dem Baumwollgewebe zu entwickeln, beizt Dullo dasselbe mit Eisen, zieht es durch eine stark verdünnte Lösung von Anilin und oxydirt es hierauf. (Das Oxydationsmittel hat er nicht näher bezeichnet.)

Im Jahre 1871[5] brachten Gebrüder Heyl & Co. in Charlottenburg ein Anilinschwarz für Albumindruck in den Handel. Armand Mueller[6] in Zürich theilte im gleichen Jahre die Darstellung eines dem Heyl'schen Schwarz analogen, vielleicht sogar damit identischen Productes mit; er hatte dasselbe bereits 2 Jahre erfolgreich für die Herstellung von Druckkattun benutzt.

---

[1] In der Hauptsache lässt sich dies zurückführen auf die Reaction von Fritzsche, welcher ein Anilinsalz und Chromsäure verwendete.

[2] Alland, französ. Patent Nr. 68,230 vom 5. August 1865.

[3] Alfred Paraf, Bulletin de la société industrielle de Mulhouse, Sitzung vom 30. August 1865.

[4] Wagner's Jahresbericht 1866, S. 559.

[5] Wagner's Jahresbericht 1871, S. 775.

[6] Armand Müller, Chem. Centralblatt 1871, S. 228. — Wagner's Jahresbericht 1871, S. 775—776.

Er löst:

20 g chlorsaures Kali,
30 „ Kupfervitriol,
16 „ Salmiak,
40 „ salzsaures Anilin in
500 ccm Wasser,

erwärmt die Mischung auf etwa 60° und entfernt sie sodann vom Wasserbade. Nach 2—3 Minuten bläht sich die Flüssigkeit auf, zuweilen steigt sie auch über, indem sie stechende Dämpfe vom Geruche des Chlorpikrins ausstösst. Wenn die Masse nach einigen Stunden noch nicht vollständig schwarz ist, erwärmt man von neuem auf 60°. Hierauf lässt man an freier Luft 1 oder 2 Tage stehen, wäscht auf dem Filter so lange aus, bis die Mineralsalze entfernt sind, und bewahrt die Paste von etwa 50 Procent Trockengehalt auf. Wenn die Paste getrocknet wird — zuletzt im luftleeren Raum —, erhält man ein sehr intensiv schwarzes, glanzloses Pulver, welches nach Armand Mueller die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}N_2O_{11}$ besitzt, (Nietzki hat nachgewiesen, dass die Zusammensetzung des Pulvers eine andere ist; wir werden hierauf noch zurückkommen).

Rheineck[1]) in Elberfeld stellt im Jahre 1872 Anilinschwarz dar, indem er bei gewöhnlicher Temperatur gleiche Theile Anilin, Salzsäure und chlorsaures Kali, welche in einer beliebigen Menge Wassers gelöst sind, unter Zusatz einer äusserst geringen Menge von Kupferchlorid auf einander einwirken lässt. Er lässt die in einer Porzellanschale befindliche Masse an der Luft eintrocknen, feuchtet sie sodann wieder an und wiederholt dies so oft, bis ein schwarzes Pulver mit grünlichem Reflex entstanden ist. Wie sich durch Ausziehen mit Wasser feststellen lässt, ist alles Anilin umgesetzt, dagegen ist noch unverändertes chlorsaures Kali und ausserdem Ammoniak nachweisbar. Nach sorgfältigem Auswaschen hinterliess das Pulver bei dem Glühen keinen Rückstand; die Ausbeute betrug 120,5 Procent vom Gewicht des angewendeten Anilins (das Anilin enthielt Toluidin). Dieses schwarze Pulver ist das Chlorhydrat einer im freien Zustande tiefvioletten Base. Kohlensaures Natron oder Ammoniak entziehen ihm 8,9 Procent Salzsäure. Die Base ist aber sehr kräftig, sie ist im Stande, den Anilinsalzen ihre Säure zu entziehen. Ein Stückchen Baumwollstoff, auf welches man etwas von der tiefvioletten Base aufgestrichen hat, färbt sich unter dem Einfluss von salzsaurem Anilin grün, selbst wenn Anilin im Ueberschuss vorhanden ist. Das grünliche Anilinschwarz, welches noch nicht mit Alkalien behandelt ist, entwickelt mit concentrirter Schwefelsäure Dämpfe von Salzsäure wie jedes andere Chlorhydrat. Es bildet sich eine violette Lösung, in dieser scheidet sich auf Wasserzusatz ein grünschwarzer Niederschlag, zweifelsohne das Sulfat der Base, ab.

Rheineck hat auch mit reinem Anilin den Versuch wiederholt und in diesem Falle eine Ausbeute an Schwarz von 114,8 Procent erhalten.

---

[1]) Rheineck, Dingler's polytechnisches Journal CCIII, S. 485. — Wagner's Jahresbericht 1872, S. 710.

In beiden Fällen hatte sich nur eine sehr geringe Menge löslicher organischer Substanz gebildet, die Umwandlung von Anilin in Schwarz kann demnach als eine sehr glatte Reaction bezeichnet werden. Bei einem Versuch war die in Form von Ammoniak eliminirte Menge Stickstoff $^1/_8$—$^1/_9$ der angewandten Menge Anilin, bei einem anderen Versuche war sie noch geringer.

Rheineck schlägt für die Base des Schwarz den Namen „Nigranilin“ vor.

In der Sitzung der Société industrielle de Rouen vom 5. Juni 1874 legte Glanzmann[1]) fünf Muster von Schwarz vor, welche, unter verschiedenen Bedingungen dargestellt, auch in Bezug auf Zusammensetzung und Ansehen verschieden, in Bezug auf Echtheit dagegen gleichwerthig waren.

Sämmtliche fünf Schwarz sind vollkommen echt gegen Säuren, Alkalien und Licht; sie vergrünen auch dann nicht, wenn sie bis zum hellen Grau abgeschwächt werden. Ihre Farbe ist ebenso echt wie die von Kienruss (Noir de fumée), besitzt ausserdem dessen unliebsamen gelben Ton nicht. In vielen Fällen lassen sie sich daher ohne Zusatz von Blau verwenden.

Das erste Schwarz wurde erhalten, indem zu einer kochenden Anilinsalzlösung zunächst eine Kupfervitriol- und dann eine Kaliumbichromatlösung ganz allmählich hinzugefügt und hierauf noch 3 Stunden gekocht wurde. Das nach dem Auswaschen und Trocknen erhaltene schwarze Pulver enthält:

20 Procent organisches Schwarz und
80 Procent Oxyde des Kupfers und Chroms.

Bei einem zweiten Versuche wurde das Kupfersalz weggelassen. Zu einer 60° C. warmen Flüssigkeit, welche Anilin, Kaliumbichromat und Wasser enthielt, wurde allmählich verdünnte Salzsäure hinzugegeben und 2 Stunden gekocht, bis die anfänglich dick werdende Masse sich klärte. Das schwarze Pulver zeigte nach Auswaschen und Trocknen die Zusammensetzung:

60 Procent organisches Schwarz,
40 Procent Oxyde des Chroms.

Es ist nicht nothwendig, Anilinsalze anzuwenden, man kann auch sehr gut Anilin direct mit Bichromat oxydiren. Das Schwarz enthält in diesem Falle auch grosse Mengen von Chromoxyd; dieses scheint mit der organischen Substanz verbunden zu sein und die grosse Echtheit zu verursachen.

Bei der Analyse findet man nahezu constante Mengen von Chromoxyd. Um dasselbe vollständig ausziehen zu können, muss das Schwarz zerstört werden; nach der Behandlung mit Königswasser hinterbleibt eine aufgeblähte Masse, welche ohne Rückstand verbrennt.

Bei drei Versuchen wurde das Schwarz durch directe Oxydation mit

---

[1]) Glanzmann, Bulletin de la Société industrielle de Rouen (Sitzung vom 5. Juni 1874, S. 121).

verschieden starken Lösungen von Bichromat erhalten. Die drei Farben ergaben nach Auswaschen und Trocknen 58, 57 und 53 Procent organisches Schwarz und 42, 43 und 47 Procent Oxyde des Chroms. Die Ausbeute an Schwarz war grösser, wenn mehr Bichromat angewendet wurde, die Zusammensetzung des Products wurde hierdurch dagegen nur wenig beeinflusst und der Gehalt an Oxyden des Chroms blieb nahezu der gleiche.

Am 30. September 1874 erhielt Samuel Grawitz in Frankreich sein erstes Patent Nr. 105,130 „Zur Erzeugung von Anilinschwarz auf Geweben aller Art, auch in Form von Paste oder von trocknem Pulver, welche letztere anwendbar sind wie jede andere Farbe". Grawitz beschreibt sein Verfahren wie folgt: „Wenn man Anilinöl auf ein beliebiges Eisen- oder Kupferoxydsalz einwirken lässt, bildet sich Eisen- oder Kupferanilsalz, welches sich sehr leicht durch ein lösliches Chlorat oder Chromat oxydiren lässt und ein sehr schönes und echtes Schwarz erzeugt. Um ein Schwarz in Teig oder Pulver darzustellen für den Aufdruck auf Stoffe mit Albumin oder einem anderen Fixirmittel, oder für die Darstellung von Farben, Firnissen und Tinten arbeite ich wie folgt: Zu einer Lösung von Eisen- oder Kupferoxydsalz giesse ich Anilinöl und füge dann ein lösliches Chlorat oder Chromat hinzu. Die besten Verhältnisse sind diejenigen, welche den chemischen Aequivalenten von Anilin, Eisen- oder Kupfersalz und dem löslichen Chlorat oder Chromat entsprechen. Ich lasse die Reaction einige Stunden in der Kälte vor sich gehen oder ich arbeite in der Wärme. Es bildet sich ein schwarzer Niederschlag, welchen ich auf einen Filter sammle und auswasche. Dieser schwarze Niederschlag ist in Teigform vorzüglich geeignet für das Bedrucken von Geweben aller Art; die Farbe wird mit Hülfe von Albumin oder jeder anderen analogen Substanz fixirt. Man kann auf diese Weise Anilinschwarz mit allen Druckfarben verbinden."

Wir haben die Vorschrift von S. Grawitz nur soweit wiedergegeben, als sie sich auf die Erzeugung von Anilinschwarz in Teig- oder Pulverform bezieht. Seine Angaben enthalten nichts Neues; sie sind lediglich eine Zusammenfassung bereits bekannter Thatsachen. Das Verfahren, Schwarz zu erzeugen durch Einwirkung von Chlorat auf das sogenannte Eisenanilchlorid war Higgin bereits 1867 patentirt worden. Kruis[1]) hatte 1874 die Bildung von Anilinschwarz durch Einwirkung von Eisenoxydsalzen auf eine Mischung von salzsaurem Anilin und chlorsaurem Kali beschrieben. Die Einwirkung von Chromat auf das sogenannte Eisenanil fällt unter die bereits beschriebenen Verfahren von Perkin (S. 6), Kopp (S. 3), Glanzmann (S. 9) und das von Boboeuf, worauf wir noch zu sprechen kommen.

Unrichtig ist die Grawitz'sche Annahme von der Bildung des Eisenanilsalzes. Schiff hat im Jahre 1864 mit dem Namen Metall-Anile oder -Aniline Körper bezeichnet, welche entstehen, wenn Anilin

---

[1]) Kruis, Dingler's polytechnisches Jonrnal CCIII, S. 483. — Moniteur scientifique 1874, S. 927.

zu Kupfer-, Quecksilber- oder Zinksalzen gegeben wird. Bei Anwendung von Eisen- oder Chromsalzen entsteht aber lediglich ein Gemisch von salzsaurem Anilin und basischem Eisen- oder Chromchlorid, wenn wenig Anilin angewendet wird; ist Anilin im Ueberschuss vorhanden, so fallen Eisen und Chrom in Form von Hydroxyden nieder.

Bereits am 3. October 1874, drei Tage nach seinem ersten Patent, erhielt Grawitz ein Zusatzpatent; statt Anilin empfiehlt er Anilinsalze und Anwendung eines Ueberschusses einer beliebigen Säure, also gerade das Gegentheil von dem, was er früher angab. Die Darstellung von Anilinschwarz in Teig oder Pulver geht auf diese Weise rascher vor sich.

Wir werden später auf die Grawitz'schen Patente nochmals kurz zurückkommen.

Coquillion[1]) lieferte im Jahre 1875 den Nachweis, dass sich Anilinschwarz bildet, wenn der Strom von zwei Bunsen-Elementen 20 bis 24 Stunden durch eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Anilin geleitet wird. Der positive Pol (Platin) ist dann bedeckt mit einer dichten schwarzen Masse, welche nach dem Waschen mit Alkohol und Aether und Trocknen als schwarzes amorphes Pulver mit grünlichem Reflex erscheint, welches in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist. Dieses Schwarz wird durch concentrirte Schwefelsäure grün gefärbt, durch Alkalien in ein tiefes Sammetschwarz übergeführt. Nascirender Wasserstoff wirkt nicht auf dasselbe ein. Der Erfolg war der gleiche, wenn Kohlen-Elektroden bei der Darstellung zur Anwendung gelangten. Salpetersaures Anilin liefert auf der Platin-Elektrode einen ähnlichen Niederschlag, welcher ebenfalls durch Alkalien in Sammetschwarz übergeführt, durch Schwefelsäure unter Zersetzung kastanienbraun wird. Mit salzsaurem Anilin wurden keine guten Resultate erzielt. Die essigsauren und weinsauren Salze geben andere Producte.

In einer späteren Abhandlung stellt Coquillion[2]) die Thatsache fest, dass ein Schwarz, erhalten aus salpetersaurem oder essigsaurem Anilin, sich durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure von einem Schwarz unterscheidet, welches aus arsensaurem, phosphorsaurem, salzsaurem und schwefelsaurem Anilin erhalten wird. Schwarz aus arsensaurem und phosphorsaurem Anilin löst sich in Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe, die Lösung scheidet auf Zusatz von Wasser einen grünen flockigen Niederschlag ab; Schwarz aus salzsaurem oder schwefelsaurem Anilin verhält sich ebenso, dagegen ist eine Bildung durch den elektrischen Strom eine bedeutend raschere wie bei den erstgenannten Salzen. Der grüne flockige Niederschlag wird durch Behandlung mit Pottasche oder Ammoniak wieder schwarz.

Die Elektroden, welche aus Kohle bestanden, waren mit der grössten Sorgfalt gereinigt worden. Es war somit der Nachweis geliefert,

---

[1]) Coquillion, Comptes-Rendus LXXXI, S. 408. — Wagner's Jahresberichte 1875, S. 952.

[2]) Coquillion, Bulletin de la Société Chimique de Paris XXV, S. 46. — Wagner's Jahresberichte 1876, S. 937.

dass das Schwarz durch die Einwirkung des Sauerstoffs ohne Mithülfe irgend eines Metalls entstand.

Die Versuche von Goppelsroeder über die elektrolytische Bildung des Anilinschwarz sind noch älter wie die von Coquillion, wurden aber erst nach dessen erster Mittheilung veröffentlicht[1]).

Die beiden Forscher kommen zu den gleichen Resultaten, soweit sie die gleiche Frage behandeln; Goppelsroeder hat aber seine Versuche nicht nur auf Anilin, sondern auf eine grosse Menge anderer aromatischer Basen ausgedehnt.

Bei dem Durchleiten des elektrischen Stroms durch eine Lösung von salzsaurem oder schwefelsaurem Anilin bildet sich an der positiven Elektrode ein anfänglich grüner Beschlag, welcher allmählich durch Violett und Blauviolett in ein tiefes, nahezu schwarzes Indigblau übergeht. Wenn man den Strom wechselt in dem Augenblick, wo der Niederschlag violett ist, tritt Entfärbung ein, und auf der ursprünglich negativen Elektrode zeigt sich nun die gleiche Reihenfolge von Farberscheinungen. Der indigblaue Beschlag, welcher sich auf dem positiven Pol gebildet hat, ist ein Gemenge, welches aus verschiedenen Farbstoffen, der Hauptsache nach aus Anilinschwarz besteht. Man entfernt durch kochendes Wasser und Alkohol die Nebenproducte und erhält so ein sammetschwarzes Pulver, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist und durch Säuren dunkelgrün wird. Rauchende Schwefelsäure führt das elektrolytische Schwarz in eine Sulfosäure über, welche in Wasser unlöslich, in Alkalien löslich ist.

Die Analyse des direct erhaltenen Schwarz führt Goppelsroeder zu der Formel $C_{24}H_{20}N_4.HCl$; das mit Alkali behandelte Product, d. h. die freie Base, hatte die einfachere Formel C_6H_5N; dies stimmt vollständig mit den von Nietzki und Kayser erhaltenen Resultaten, auf welche wir noch zu sprechen kommen, überein. Goppelsroeder leitet von seiner Formel des Chlorhydrats für die Base die rationelle Formel $C_{24}H_{20}N_4$ ab.

Er beschreibt noch eine Anzahl von Reactionen und Umwandlungen des Anilinschwarz, sowie ferner die Wirkung des elektrischen Stroms auf andere organische Basen. Da wir auf die Einzelheiten seiner interessanten Untersuchungen nicht eingehen können, müssen wir den Leser auf die Original-Abhandlung verweisen.

Richard Meyer[2]) hat im gleichen Jahre (1876) Anilinschwarz durch Einwirkung von Kaliumpermangat auf sehr saure Lösungen von schwefelsaurem Anilin erhalten. Salzsaure Lösungen geben gleiche Resultate, der Verfasser giebt aber der Schwefelsäure den Vorzug, weil er die Bildung von Chlorverbindungen vermeiden will. Durch Zusammengiessen concentrirter Lösungen erhält er einen dunkelolivgrünen, nahezu schwarzen Niederschlag, das Sulfat des Schwarz, welches durch Alkalien in Blauschwarz übergeht. Das Schwarz ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich, löst

---

[1]) Études électrochimiques des dérivés du benzol, Mulhouse 1876. — Farbelektrochemische Mittheilungen, Mülhausen 1889.

[2]) Berichte IX, S. 141.

sich aber in concentrirter Schwefelsäure mit tiefblauschwarzer Farbe. Durch Wasserzusatz wird der ursprüngliche Körper ausgefällt. Der Verfasser lässt die Frage unentschieden, ob sein Schwarz mit dem von Coquillion und Goppelsroeder identisch ist oder nicht.

In dem gleichen Jahre 1876 erschienen die werthvollen Arbeiten von Nietzki und Kayser.

Nietzki[1]) hat das nach der Vorschrift von Armand Mueller dargestellte Schwarz analysirt. Das Rohproduct wurde zunächst mehrmals mit kochender Salzsäure behandelt, sodann getrocknet, gepulvert und nach einander mit Benzol, Aether, Petroleumäther und Alkohol ausgezogen. Nietzki fand später, dass wiederholte Behandlung mit salzsäurehaltigem Alkohol zur Reinigung ausreicht. Der Rückstand war ein matt-dunkelgrünes Pulver. Alkalien führen es in ein dunkelviolettes Product über, welches nach dem Trocknen bronzeglänzend wird. Das grüne Pulver ist das Chlorhydrat der violetten Base. Für sich oder mit Natronkalk erhitzt, liefert Anilinschwarz ein basisches Destillat, welches eine grosse Menge Anilin enthält. Das Chlorhydrat — und noch leichter die Basen — lösen sich in Anilin. Salzsäure fällt daraus das Chlorhydrat des Schwarz wieder aus, doch bleibt ein grosser Theil in der Lösung.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Chlorhydrats ergab:

C	68,29.	68,95.	69,15.	—	—	—	—
H	4,90.	5,10.	5,25.	—	—	—	—
N	—	—	—	13.65.	—	—	—
Cl	—	—	—	—	11,64.	11,84.	11,88.

Der Verfasser leitet daraus die Formel ab $C_{18}H_{15}N_3HCl$, welche 69,70 C, 5,17 H, 13,57 N und 11,47 Cl verlangt. Wenn das Schwarz mehrere Stunden auf dem Wasserbade mit rauchender Schwefelsäure behandelt und dann in Wasser gegossen wird, erhält man einen Niederschlag, welcher dem ursprünglichen Schwarz gleicht, welcher in verdünnter Schwefelsäure unlöslich ist, von Wasser dagegen mit dunkelgrüner Farbe gelöst wird. Die Salze sind amorph, das Natriumsalz ist löslich, das Baryum- und Silbersalz sind unlöslich in Wasser. Dieser Körper ist unzweifelhaft eine Sulfosäure des Schwarz.

Die violette Farbe der Lösung des Schwarz in concentrirter Schwefelsäure wird braungelb durch Zusatz von Salpetersäure. Wasser fällt hieraus einen hellbraunen Körper, welcher in Alkohol und Alkalien mit dunkelgelber Farbe löslich ist. Säuren fällen aus alkalischen Lösungen den ursprünglichen Körper wieder aus. Durch Oxydation mit Kaliumbichromat und einem Ueberschuss von Schwefelsäure wird Anilinschwarz zersetzt unter Bildung reichlicher Mengen von Chinon.

Goppelsroeder fand für das Chlorhydrat des Anilinschwarz die Formel $C_{24}H_{20}N_4HCl$, Kayser $C_{12}H_{10}N_2.HCl$.

In einer späteren Arbeit kommt Nietzki[2]) nochmals auf die Formel

---

[1]) Berichte IX, S. 616.
[2]) Berichte XI, S. 1093—1102.

des Anilinschwarz zurück. Wenn man von der Säure absieht, enthält das Schwarz Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff im Verhältniss von 6 : 5 : 1. Es stellt sich als ein um 2 Wasserstoffatome ärmeres Anilinmolekül dar und seine Formel muss ein Polymeres von C_6H_5N sein.

Die Abweichungen, welche bei der Bestimmung des Chlors erhalten wurden, erklären sich daraus, dass sich das Chlorhydrat bei dem Trocknen sehr leicht theilweise zersetzt. Nietzki fand in dem elektrolytischen Schwarz, welches bei 100° getrocknet war, zwischen 11,6 und 11,8 Procent Chlor; wenn er die Temperatur auf 110, 140 und 160° steigerte, sank der Gehalt auf 9,4, 8,3 und 5,5 Procent.

Kayser, welcher ebenfalls diese Thatsache beobachtet hat, behandelte die Salze vor der Analyse mit einem Ueberschuss von Säure und wusch sie hierauf mit Alkohol und Aether aus.

Er fand auf diese Weise 15 und 16 Procent Chlor. Nietzki konnte dagegen, wenn er in der gleichen Weise arbeitete und sodann im luftleeren Raum trocknete, nur 13—14 Procent Chlor finden. Durch eine Reihe von Versuchen überzeugte er sich davon, dass dies das Maximum von Säure ist, welches das Schwarz fixiren kann. Er digerirte gewogene Mengen der Base mit alkoholischer oder wässriger Salzsäure und titrirte sodann den Ueberschuss an Säure in der Flüssigkeit zurück. Er fand auf diese Weise 13.8, 13.5, 13.2, 13.7 Procent. Das Bichlorhydrat einer Base $C_{30}H_{25}N_5$ erfordert 13.4 Procent; diese Menge entspricht der gefundenen so gut, dass diese Formel des Schwarz wohl als die richtige anzusehen ist. Mit Schwefelsäure fand er 23 und 22,9 Procent; das normale Sulfat $(C_{30}H_{25}N_5)\ H_2SO_4$ erfordert = 17,7 Procent und das saure Sulfat $(C_{30}H_{25}N_5)_2(H_2SO_4)_3$ = 24,4 Procent.

Das Platinchloridsalz gab keine constanten Zahlen (zwischen 19 und 22 Procent Platin).

Durch Erhitzen von Anilinschwarz mit Essigsäureanhydrid wird ein hellgraues Pulver erhalten, welches ebensowohl in Anilin wie in concentrirter Schwefelsäure unlöslich ist. Die Analyse giebt Zahlen, welche der Formel $C_{30}H_{23}N_5(C_2H_3O)_2$ gut entsprechen.

Die Einwirkung von Reductionsmitteln auf Anilinschwarz ist zum Theil recht interessant. Wenn die feingepulverte Base mit alkoholischem Kali und Zinkstaub erhitzt wird, bildet sich unter Entfärbung die Leukoverbindung, welche ebenso unlöslich wie der ursprüngliche Körper ist, sich an der Luft aber sofort wieder färbt.

Durch Kochen mit Zinn und Salzsäure oder saurem Zinnchlorür wird ein blaugrüner Körper erhalten, welcher nur langsam in das grüne Salz verwandelt wird, dagegen sehr rasch nach der Behandlung mit Alkali in die schwarze Base übergeht. Durch fortgesetzte Einwirkung von Zinn und Salzsäure oder von Jodwasserstoffsäure 1.7 spec. Gew. und von gelbem Phosphor erhält man, neben harzigen Substanzen, Paraphenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$ und Diparadiamidodiphenylamin $NH(C_6H_5NH_2)_2$. Wenn die Base des Schwarz oder eines der Salze mit Kaliumbichromat behandelt wird, erhält man ein violettschwarzes Product, welches verdünnte Säuren

nicht mehr in Grün überführen. Dieser Körper hat sehr grosse Aehnlichkeit mit dem ursprünglichen Schwarz, durch Reiben nimmt er aber einen grünlichen Metallglanz an.

Diese Verbindung scheint das Chromat des Schwarz zu sein, da sie ebensowohl bei dem Glühen wie bei dem Titriren mit schwefliger Säure einen Gehalt an CrO_3 von 8.17 bis 8.33 Procent ergab. Nietzki ist der Ansicht, dass diese Verbindung das unvergrünliche Schwarz der Industrie sei; wie wir später sehen werden, trifft dies nicht zu. In einer späteren Abhandlung berichtet Nietzki[1]) noch, dass er ein Anilinschwarz erhalten hat, welches vermuthlich der Formel $C_{18}H_{15}N_3$ entspricht, durch Oxydation von Diparadiamidodiphenylamin oder in reichlicherer Menge durch Oxydation eines Moleküls dieser Base und eines Moleküls Anilin, und endlich durch Oxydation gleicher Moleküle von Paraphenylendiamin und Diphenylamin. Durch Erhitzen von essigsaurem Anilinschwarz während 6—8 Tagen mit 8—10 Theilen Anilin auf 150—160^0, Eingiessen von Wasser und Filtriren des ausgefällten Chlorhydrats stellte Nietzki[2]) eine neue Base dar, welche wesentlich verschieden vom Schwarz ist, deren in Wasser unlösliches Chlorhydrat leicht löslich ist in Alkohol, aus welchem es in kleinen kupferglänzenden Nadeln krystallisirt. Die alkoholische Lösung des Chlorhydrats ist blau, Alkalien färben sie schön carmoisinroth. Die Lösung der Base in Aether hat eine schöne fuchsinrothe Farbe. Die Base selbst ist blau, unlöslich in Wasser, dagegen in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich. Sowohl die alkalische Lösung der Base wie die neutrale Lösung der Salze werden durch Kochen mit Zinkstaub entfärbt, die Farbe kommt aber an der Luft sofort wieder zum Vorschein. Auch die sauren Lösungen werden durch Zink entfärbt.

Concentrirte Schwefelsäure löst den neuen Körper mit blauer Farbe; beim Erwärmen bildet sich eine Sulfosäure. Salpetersäure löst ihn dem Anschein nach unverändert, beim Erwärmen tritt aber Zersetzung ein. Die Analyse der Base und ihrer Salze leitete den Verfasser zunächst zu den Formeln $C_{36}H_{33}N_5$ oder $C_{36}H_{31}N_5$, spätere Analysen liessen die Formel $C_{36}H_{29}N_5$ als die richtige erscheinen; der Körper bildete sich demgemäss aus einem Molekül Schwarz und einem Molekül Anilin unter Abspaltung von Ammoniak. Doch ist es unwahrscheinlich, dass er ein phenylirtes Schwarz ist, seinen Eigenschaften ebensowohl wie seiner Zusammensetzung nach dürfte er eher zu den Indulinen zu rechnen sein.

Antony Guyard[3]) zeigte, dass Anilinschwarz gebildet wird durch Einwirkung einer Spur von Vanadiumsalz auf ein Gemenge von salzsaurem Anilin und chlorsaurem Kali oder Natron. Wenn zu einer Mischung von 100 g Wasser, 8 g salzsaurem Anilin und $3^1/_2$—4 g chlorsaurem Kali oder Natron 1 ccm einer stark verdünnten Lösung von Vanadiumchlorür oder von vanadinsaurem Ammoniak hinzugefügt wird,

---

[1]) Berichte XVII (1884), S. 226.

[2]) Berichte IV, S. 1168, und VI, S. 1096.

[3]) Antony Guyard (Hugo Tamm), Bulletin de la Société chimique de Paris, 1876, XXV, S. 58.

wird die Flüssigkeit in einigen Augenblicken dunkler, und nach 48 Stunden ist sie in eine breiartige Masse von Anilinschwarz umgewandelt. Ein Theil Vanadiumchlorür genügt, um 1000 Theile salzsaures Anilin in Schwarz überzuführen. Nach Witz[1]) genügt 1 Theil Vanadium, um mit Hülfe der nöthigen Chloratmenge 270,000 Theile Anilinsalz in Schwarz überzuführen.

Indem Nietzki[2]) in der gleichen Weise Orthotoluidin oxydirte wie Anilin, erhielt er einen dem Anilinschwarz analogen Körper, welcher aber in Alkohol nur wenig, in Chloroform und Anilin leicht löslich ist.

Die Base, welche der Formel C_7H_7N entspricht, ist blauviolett, ihre Salze sind grün; Säuren fällen dieselben aus der Lösung der Base in Chloroform.

Kayser[3]) hat von analytischem Gesichtspunkte aus Anilinschwarz, welches nach vier verschiedenen Methoden dargestellt wurde, untersucht: 20 g salzsaures Anilin, 10 g chlorsaures Kali, 240 ccm Wasser und 0,02 g vanadinsaures Ammoniak gaben eine grünschwarze Paste, welche filtrirt, mit kochendem Wasser gewaschen, getrocknet und so lange mit Alkohol ausgezogen wurde, als die Flüssigkeit sich gelb färbte. Das Filtrat enthielt grosse Mengen freier Salzsäure. Der Niederschlag wurde sodann mit 2procentiger Sodalösung, hierauf mit Wasser und schliesslich nochmals mit Alkohol behandelt. Kayser erhielt so ein voluminöses Pulver von bräunlich-violettem Aussehen, welches durch Reiben Metallglanz annahm, keine Asche hinterliess und frei von Chlor war.

Die Analysen gaben Zahlen, welche der empirischen Formel C_6H_5N entsprechen.

	Berechnet	Gefunden			
C	79,12 . .	78,80.	79,02.	78,16.	—
H	5,49	5,81.	5,63.	5,8.	—
N	15,38	—	—	15,75.	15,03.

Das fragliche Schwarz hat schwach basische Eigenschaften. Es löst sich in Schwefelsäure mit violetter Farbe, Wasser fällt es aus dieser Lösung wieder aus in Form von grünen Flocken, welche das Sulfat darstellen. Kreosot, Anilin und geschmolzenes Phenol lösen es mit dunkelblauer Farbe, die Anilinlösung nimmt rasch eine braune Farbe an. Wenn zu der Lösung in Kreosot oder Phenol 3—4 Volumtheile Alkohol 0,83 spec. Gew. hinzugefügt werden, entsteht ein dunkel-indigoblauer Niederschlag. Die blaue Lösung wird durch Ammoniumsulfhydrat entfärbt, durch Säuren grün gefärbt. Die Salze der Base des Schwarz werden schon durch Wasser zerlegt, rascher noch durch Alkalien.

Kayser fand für das Chlorhydrat und das Sulfat den Gehalt an Säuren, welcher den Formeln $C_{12}H_{10}N_2$, HCl und $C_{12}H_{10}N_2$, H_2SO_4 entspricht.

---

[1]) Wagner's Jahresbericht 1877, S. 1229.
[2]) Berichte XI, S. 1097.
[3]) Wagner's Jahresbericht 1876, S. 977.

Wie wir bereits erwähnt haben, ist Nietzki der Ansicht, dass diese Salze etwas Säure zurückgehalten hatten.

Ein anderes Schwarz von Kayser, nach der Vorschrift Armand Mueller's dargestellt, zeigte identische Eigenschaften und gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

C	78,80	77,95	—	—
H	5,81	5,77		
N	—	—	15,30	15,26

Ein drittes Schwarz wurde erhalten, indem bei gewöhnlicher Temperatur 20 g salzsaures Anilin, 10 g chlorsaures Kali, 400 ccm Wasser und 60 ccm Salzsäure von 32 Procent sich selbst überlassen wurden. Nach 4 Tagen hatte sich das Schwarz vollständig abgeschieden mit gleichen Eigenschaften und gleicher Zusammensetzung wie die vorhergehenden. Die Analysen ergaben:

C	78,48	78,23	—	—
H	5,74	5,57	—	—
N	—	—	15,69	15,19.

Ein viertes Schwarz endlich wurde dargestellt durch Kochen von 10 g Anilinferrocyanür mit 10 g chlorsaurem Kali und 200 ccm Wasser. Es entwichen Gase, Anilin, Cyanwasserstoffsäure und entstand ein schwarzer Niederschlag, welcher mit Wasser und Alkohol ausgezogen wurde. Letzterer entzog ziemlich bedeutende Mengen einer rothbraunen Substanz; schliesslich hinterblieb eine schwarze Masse, welche zum grösseren Theil mit braunschwarzer Farbe in Kreosot, Phenol und Anilin löslich war. Diese Färbung änderte sich nicht durch Alkalien, auch nicht durch Säuren.

Durch diese Eigenthümlichkeit unterscheidet sich das Schwarz mit Ferrocyanür scharf von den nach den drei anderen Methoden erhaltenen Körpern, welche unter sich gleich zu sein scheinen.

Es gelang Kayser nicht, übereinstimmende Analysen von dieser Verbindung zu erzielen.

Im Jahre 1884 haben Liechti und Suida[1]) Anilinschwarz, welches sich durch freiwillige Zersetzung des chlorsauren Anilins bildet, näher untersucht. Das Salz wurde erhalten durch Eintragen von einem Molekül schwefelsauren Anilins in eine in der Kälte gesättigte Lösung von einem Molekül chlorsauren Baryts; die Mischung wurde dabei so lange umgerührt, bis die Umsetzung vollendet war. Nach kurzer Zeit scheiden sich weisse Prismen von 3—5 Centimeter Länge und 2—3 Millimeter Dicke ab. Dieselben bleiben in der Flüssigkeit vollständig unverändert, an der Luft dagegen werden sie sehr rasch blauschwarz, indem sie gleichzeitig Metallglanz annehmen; nach einiger Zeit zersetzen sie sich unter lebhaftem Verglimmen und Ausstossen von erstickend aromatisch riechenden Dämpfen. Wenn die noch feuchten Krystalle der Luft ausgesetzt werden, werden sie

---

[1]) Mittheilungen des Technologischen Gewerbe-Museums in Wien, 1. Folge, August 1884, Nr. 3—4, S. 21.

gleichfalls schwarz, und wenn man dafür Sorge trägt, dass sie von Zeit zu Zeit — zur Verhütung von Verpuffung — angefeuchtet werden, werden sie, ohne ihre Form zu ändern, vollständig in Anilinschwarz übergeführt.

Es ist dies ein sehr interessanter Fall von Pseudomorphose.

Die Reactionen der Lösung von chlorsaurem Anilin sind die folgenden: die Lösung lässt sich ohne Zersetzung kochen; fügt man Salzsäure, Eisenchlorid, Vanadiumchlorür hinzu und erwärmt, so tritt reichliche Bildung von Schwarz ein.

Mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, scheidet die Lösung beim Erwärmen sehr wenig Emeraldin aus und wird dunkelviolett, beim folgenden Abkühlen tritt eine Ausscheidung von brauner Farbe ein.

Wird der Lösung etwas Kupfersulfat zugesetzt und dann gekockt, so tritt nur eine Braunfärbung ein; auf Zusatz von Salzsäure jedoch entsteht sofort ein reichlicher schwarzer Niederschlag. Weinsäure oder Essigsäure sind auf die Lösung selbst beim Kochen ohne Einwirkung; wird dann Eisenchlorid hinzugefügt, so entsteht sehr wenig Emeraldin, aber eine tiefbraune Lösung und schliesslich eine ebenso gefärbte Ausscheidung. Die Lösung von chlorsaurem Anilin kann mit verdünnter Salpetersäure längere Zeit ohne wesentliche Aenderung gekocht werden; ein folgender Zusatz von Eisenchlorid führt eine heftige Reaction herbei, unter Bildung eines anfangs blauen, dann grün werdenden Niederschlags in einer röthlich gefärbten Flüssigkeit.

Zusatz von Kaliumbichromat und Schwefelsäure bringt sofort in der Lösung eine reichliche Schwarzbildung hervor. Wird die Lösung mit Chlorammonium gekocht, so tritt keine Aenderung ein; auf folgenden Zusatz von Kupfersulfat entsteht sofort eine schwarze Ausscheidung, während die überstehende Flüssigkeit röthlich gefärbt erscheint.

Mit vanadinsaurem Ammonium gekocht, wird die Lösung braun gefärbt und entsteht schliesslich eine braune, in Alkohol lösliche Fällung, welche auf Zusatz von Salzsäure nicht schwarz wird.

Wird die Lösung mit salzsaurem Anilin erwärmt, so erleidet sie keine Veränderung.

Wenn sie in der Kälte mit Salzsäure versetzt wird, so scheidet sich nach 24 Stunden viel Emeraldin aus, während die überstehende Flüssigkeit braun gefärbt ist. Nach dem Abfiltriren wurde das Filtrat erwärmt, worauf neuerdings reichliche Emeraldinbildung eintrat und sich etwas eines ätherlöslichen braunen Körpers abschied. Wenn man abermals filtrirt und die violette Flüssigkeit eindampft, wird wiederum Schwarz abgeschieden; aus dem Trockenrückstand nahm dann Wasser etwas salzsaures Anilin, Chlorammonium und eine beim Kochen mit Kaliumhydroxyd lebhaften Isonitrilgeruch zeigende Substanz auf.

Die schwarzen Krystalle, welche durch Umsetzung aus chlorsaurem Anilin erhalten werden, werden mit kaltem, dann mit kochendem Wasser gewaschen und schliesslich mit verdünnter Salzsäure, Alkohol und Aether behandelt.

Sie stellen dann prächtig stahlblau glänzende Prismen dar. Die ur-

sprünglichen Krystalle sind das Chlorhydrat der auf diese Weise erhaltenen Base. Dieselbe ist noch chlorhaltig, wie die Analyse ergab, und scheint der Formel $C_{18}H_{14}ClN_3$ zu entsprechen.

Berechnet für $C_{18}H_{14}ClN_3$		Gefunden I	II	III	IV	V
C	70,2	70,59	69,44	—	—	—
H	4,6	5,72	4,86	—	—	—
Cl	11,5	—	—	12,01	12,05	—
N	13,7	—	—	—	—	13,11

Das auf diese Weise hergestellte Schwarz unterscheidet sich also durch seinen Chlorgehalt wesentlich von denjenigen Körpern, welche Nietzki und Kayser analysirt haben. Dies ist übrigens nicht auffallend, da zu seiner Bildung 1 Molekül Chlorsäure auf 1 Molekül Anilin angewendet wird, während bei dem Schwarz mit Chlorat von Nietzki und Kayser etwa 2 Moleküle Anilin auf 1 Molekül Chlorat kommen.

Was die Eigenschaften anbelangt, so zeigen die Schwarz von Liechti und Suida, von Nietzki und Kayser und das elektrolytische Schwarz von Goppelsroeder und Coquillion die grössten Aehnlichkeiten. Liechti und Suida erhielten durch Behandlung ihres Schwarz (der Base oder des Chlorhydrats) mit Kaliumbichromat ein bronzefarbiges Pulver, welches beim Veraschen = 11,47 bis 11,68 Procent Cr_2O_3 zurückliess.

Das Chrom ist in dem Pulver, wenigstens zum Theil, als Chromsäure enthalten. Durch Erwärmen des Chlorhydrats ihres Schwarz während zwei Minuten mit einer Lösung von 2 g Chromsäure im Liter erhielten Liechti und Suida hingegen tiefschwarze, mattglänzende Krystalle, welche 10,75 bis 11,81 Procent Chromoxyd beim Veraschen ergaben; doch war das Chrom nicht mehr als Chromsäure, sondern als Chromoxyd nachweisbar; durch Behandlung mit Salzsäure konnte dem Product alles Chrom entzogen werden.

Das Schwarz enthielt ebenfalls Chlor, aber weniger wie das ursprüngliche Schwarz, ausserdem noch S a u e r s t o f f.

Die Analyse ergab:

C	55,87
H	6,25
N	10,48
Cr	8,09
Cl	6,15
O	13,16 (aus der Differenz berechnet) oder

9 Procent, wenn man das Chrom auf freie Chromsäure berechnet.

Diese Analysen liefern den sicheren Nachweis, dass das Schwarz durch die Chromsäure oxydirt und gleichzeitig ein Theil des Chlors eliminirt wurde.

Kocht man das Schwarz etwa 1 Stunde mit verdünnter Chromsäurelösung (2‰), so wird noch mehr Chrom aufgenommen = 15,02 Procent.

Das ursprünglich basische Schwarz, welches mit Säuren grüne Salze liefert, wird sauer durch die Behandlung mit Chromsäure, verbindet sich mit Metalloxyden und wird nicht mehr grün durch Säuren.

Nur ein nachoxydirtes Schwarz zeigt die Eigenschaft, Chrom zu fixiren. Ein vermittelst salzsauren Anilins, Kaliumbichromat und Säure unter Verwendung der für die Bildung von $C_{18}H_{15}N_3HCl$ erforderlichen Mengenverhältnisse dargestelltes Schwarz enthielt nach dem vollständigen Auswaschen nur 0,16 Procent Cr_2O_3.

Durch 2 Minuten dauerndes Kochen ihres Schwarz mit einer äusserst verdünnten Chlorkalklösung, nachfolgendes Waschen mit Wasser, Salzsäure, nochmals mit Wasser, Trocknen bei 105° bekamen Liechti und Suida einen Körper von folgender Zusammensetzung:

C	62,58
H	6,16
N	12,65
Cl	8,66
O	9,85.

Somit war auch dieses Product sauerstoffhaltig.

Wie das mit Chromsäure nachoxydirte Product wird auch der neue Körper von Säuren nicht verändert. Liechti und Suida nennen ihr Schwarz Emeraldin, obwohl es nach dem Gesagten sicherlich nicht mit dem früher als Emeraldin bezeichneten Körper identisch ist. Sie erhielten aus demselben durch Destillation mit Zinkstaub Diphenylphenylendiamin[1])

$$C_6H_4\begin{cases} N\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix} \\ N\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\end{cases}$$

(Schmelzpunkt der Base 140°, des Diacetyl-Derivats 170—172°, des Dinitrosamins 108—110°). Ausserdem bildete sich Diparadiamidodiphenylamin:

$$NH\begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2, \end{cases}$$

Diphenylamin und in geringer Menge Paraphenylendiamin, Anilin und Ammoniak.

---

[1]) Calm (Berichte XVI, S. 2799) erhielt aus Anilin und Hydrochinon ein Diphenylparaphenylendiamin. Trotz gewisser Verschiedenheit im Schmelzpunkt ist dieser Körper wohl identisch mit demjenigen von Liechti und Suida.

KAPITEL II.

Theorie der Bildung des Anilinschwarz.

Anilinschwarz bildet sich aus Anilin durch Wasserstoff-Entziehung; dieselbe kann durch verschiedene Oxydationsmittel hervorgerufen werden, durch die Sauerstoffverbindungen des Chlors, durch Chromsäure, Eisenoxydsalze, Mangansuperoxyd etc. Chlorsäure führt Anilin nicht in Schwarz über; man kann thatsächlich eine Lösung von chlorsaurem Anilin kochen lassen, ohne dass Zersetzung eintritt. Sowie aber ein Tropfen Säure oder eine geringe Menge eines Metallsalzes, dessen Chlorat leicht zersetzlich ist (Vanadium, Cer, Kupfer, Mangan, Eisen) hinzugefügt wird, tritt die Bildung des Schwarz ein. Die Chlorsäure wird dann zerlegt, und die dabei entstehenden Verbindungen oxydiren das Anilin.

Lange Zeit wurde auf Grund der Versuche von Lightfoot angenommen, dass zu der Bildung von Schwarz die Anwesenheit eines höher oxydirten Metalls erforderlich sei.

Man glaubte, das Chlorat führe das Metallsalz in seine höchste Sauerstoffverbindung über, welche ihrerseits, in eine niedrigere Sauerstoffverbindung übergehend, das Anilin oxydire; hierauf werde die Metallverbindung von neuem durch das Chlorat oxydirt u. s. w. Diese Theorie wurde von vielen Chemikern verfochten und insbesondere von Antony Guyard[1]) weiter entwickelt. Rosenstiehl[2]) hat dagegen den Nachweis geliefert, dass diese Auffassung unrichtig ist und dass dem Metallsalz vielmehr die Aufgabe zufällt, die Chlorsäure zu zersetzen; Chlor und vornehmlich die Sauerstoffverbindungen des Chlors führen zunächst Anilin in Emeraldin, dann in Schwarz über.

Er führt in einer Reihe von Arbeiten, welche durch Gründlichkeit und Scharfsinn ausgezeichnet sind, den unzweifelhaften Beweis, dass nur mit den Sauerstoffverbindungen des Chlors, ohne eine Spur von Metall, Schwarz erhalten werden kann. Die elektrolytischen Versuche von Coquillion und Goppelsroeder zeigen gleichfalls, dass auch ohne Zuhülfenahme eines Metalls die Bildung von Schwarz möglich ist.

---

[1]) Bulletin de la Société chimique de Paris XXV, S. 58.

[2]) Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse 1876, S. 179.

Soll man nun aber deshalb annehmen, dass die auf der Wirkung des höher oxydirten Metalls begründete Theorie vollständig unrichtig sei? Wir glauben dies nicht; unserer Ansicht nach können im Gegentheil die beiden Reactionen, je nach den Bedingungen, abwechselnd eintreten. Wenn Anilin mit Kupferchlorid und einer ungenügenden Menge Chlorats oxydirt wird, so enthält nach der Bildung von Schwarz das Gemenge Kupferchlorür[1]).

Ebenso wie das Chlorat ist auch das doppeltchromsaure Anilin in reinem Zustand verhältnissmässig beständig; wird aber Säure einer Lösung dieses Salzes zugesetzt, so bildet sich das Schwarz unverzüglich. Dieses findet in gleicher Weise auf dem Gewebe wie in Lösung statt. Auf dieser Thatsache: ohne Säure kein Schwarz, beruhen mehrere Methoden zur Bildung von Reserven unter Anilinschwarz. Das elegante Verfahren von Prud'homme, welches später ausführlicher besprochen wird, ist eine sehr interessante Ausnutzung dieser Thatsache. Häufig wird zwischen Hänge-Schwarz und Direct-Schwarz ein Unterschied gemacht. Hierdurch könnte die Ansicht hervorgerufen werden, dass zwischen diesen beiden Arten von Schwarz eine principielle Verschiedenheit vorhanden sei. Das „Verhängen" hat aber unserer Meinung nach lediglich den Zweck, dem Oxydationsmittel die nöthige Zeit zu seiner Einwirkung auf das Anilin zu lassen; die Lösung, welche die zur Bildung des Schwarz erforderlichen Stoffe enthält, wird durch die Verdunstung des Wassers concentrirter, und die Oxydation geht dann allmählich im Innern der Faser vor sich. Der Sauerstoff der Luft scheint dabei seine Rolle zu spielen. Das „Verhängen" kann auch durch Erhöhen der Temperatur ersetzt werden. So entwickeln sich die Schwarz von Lightfoot und Vanadiumschwarz in 1—2 Tagen in der Hänge; sie können aber in einer bis zwei Minuten durch Dämpfen hervorgerufen werden.

Das Vergrünen von Anilinschwarz.

Bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Anilin entsteht eine Reihe verschiedener Producte, welche sich in drei Klassen eintheilen lassen,

1. Das am wenigsten oxydirte Product, welches den Hauptbestandtheil des Körpers ausmacht, welcher als „Emeraldin" bezeichnet wurde. Dieser Körper ist als Base blau, in Verbindung mit Säure lebhaft grün. Er ist wenigstens theilweise in Alkohol, Eisessig, Anilin, Phenol etc. löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit rothvioletter Farbe.

Dieser Körper ist vermuthlich identisch mit dem Product, welches entsteht bei mässiger Oxydation eines Moleküls Paraphenylendiamin und eines Moleküls Diphenylamin oder gleicher Moleküle von Paramidodiphenylamin und Anilin (Nietzki). Caro[2]) hat eine analoge Substanz erhalten,

---

[1]) Nietzki, Organische Farbstoffe, 2. Aufl., 1889, S. 164.

[2]) Nietzki, ebendaselbst S. 168.

als er eine wässrige Lösung von freiem Anilin mit übermangansaurem Kali oxydirte, die gelbe Flüssigkeit hierauf mit Aether ausschüttelte und den erhaltenen gelben amorphen Körper mit Säure behandelte.

Die von Emil Kopp dargestellten Substanzen (vgl. S. 3) enthalten zweifelsohne ebenfalls beträchtliche Mengen des Körpers.

Die Zusammensetzung des „Emeraldins“ ist nicht bekannt, es ist vermuthlich niemals in reinem Zustande, sondern stets nur in Mischung mit „Nigranilin“ erhalten worden.

2. Durch weitergehende Einwirkung von Oxydationsmitteln auf dieses Emeraldin bildet sich das eigentliche Anilinschwarz, das „Nigranilin“, um den von Rheineck vorgeschlagenen Namen beizubehalten. Nigranilin ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, etwas löslich in Anilin und Phenol mit röthlicher, tiefdunkler indigblauer Farbe. Seine Salze sind gleichfalls grün, die Farbe ist aber weit weniger lebhaft wie diejenige der Emeraldinsalze.

Auf das Nigranilin beziehen sich die Analysen von Nietzki, Kayser und Goppelsroeder, wonach es ein Polymeres von C_6H_5N ist.

Ein chlorirtes Nigranilin ist von Liechti und Suida dargestellt worden (vgl. S. 17—19).

Das Nigranilin bildet ohne Frage den Hauptbestandtheil des gewöhnlichen Schwarz und findet sich auch jedenfalls in den weniger oxydirten Producten, in den Emeraldinen. Durch die Einwirkung von Säuren, vornehmlich von schwefliger Säure, wird Nigranilin grün. Die letztgenannte Säure führt, als kräftiges Reductionsmittel, das Nigranilin ganz oder theilweise in Emeraldin über.

Ein höher oxydirtes Product endlich ist das „unvergrünliche Schwarz“, welches durch Oxydation des Nigranilins in der Wärme, unter gewissen Bedingungen sogar in der Kälte gebildet wird. Es wird nicht grün durch Säuren, selbst nicht durch schweflige Säure, vermuthlich deswegen, weil es keine Salze bildet. Saures Zinnsalz reducirt es zu einem Leukoderivat, aus welchem durch Oxydation wieder das unvergrünliche Schwarz zurückgebildet wird.

Die einzigen analytischen Angaben, welche über das unvergrünliche Schwarz vorliegen, rühren von Liechti und Suida her (vgl. S. 19). Nach ihren Analysen soll es Sauerstoff enthalten und fähig sein, sich mit Metalloxyden (Chromoxyd) zu verbinden. Die unvergrünlichen Schwarz von Glanzmann (S. 9) enthalten gleichfalls dieses Oxyd.

Andrerseits beweisen die Versuche von Liechti und Suida, dass die Gegenwart eines Metalls keineswegs erforderlich ist zur Bildung von unvergrünlichem Schwarz; die Genannten haben dasselbe — in Substanz oder auf dem Gewebe — durch Oxydation chlorirten Nigranilins $C_{18}N_{14}ClN_3$ vermittelst einer verdünnten kochenden Lösung von Chlorkalk dargestellt.

Liechti erwähnt die Thatsache, dass er seit 1876 im Grossen gewöhnliches Schwarz in unvergrünliches Schwarz durch Kochen mit ver-

dünntem Chlorkalk übergeführt habe und dass er auf diese Weise bessere Resultate wie mit Chromsäure erlangt habe.

Die durch Färben oder Drucken auf dem Gewebe erhaltenen Anilinschwarz haben im Allgemeinen die Eigenschaft, durch Säuren, besonders durch schweflige Säure, grün zu werden. Dieser Uebelstand macht sich um so mehr bemerklich, je reiner das Anilin war, welches zur Erzeugung des Schwarz diente. Die Schwarz, welche mit schweren Anilinölen, die Ortho- und Paratoluidin, selbst Xylidin enthalten, dargestellt werden, vergrünen weit weniger. Thatsächlich mehrten sich die Klagen der Industriellen über das Vergrünen in dem gleichen Verhältnisse, wie das Anilin reiner wurde. Es wäre nun freilich sehr einfach gewesen, auf das schwere Anilinöl zurückzugreifen, wenn das Schwarz mit reinem Anilin auf der andern Seite nicht viel schöner wäre.

Die Theorie des Vergrünens ist leicht aufzustellen. Anilin kann, wie wir gesehen haben, durch die Einwirkung oxydirender Säuren verschiedene Oxydationsproducte bilden. Das erste, Emeraldin, ist in basischem Zustande indigoblau, seine Salze sind lebhaft grün; das zweite, das eigentliche Schwarz, das Nigranilin, ist in basischem Zustande tiefviolett, seine Salze sind dunkelgrün. Durch die Einwirkung von schwefliger Säure wird Nigranilin zu Emeraldin reducirt.

Kaliumbichromat führt Nigranilin in das von Nietzki analysirte Chromat über. Dieses wird nicht grün durch Säuren, welche keine reducirende Wirkung ausüben; dagegen wird es grün durch schweflige Säure wegen der reducirenden Eigenschaften derselben. Chromsäure, saure Eisenoxydsalze, Chlorate in Gegenwart von Kupfersalzen und Chlorammonium, saure Chromate, Hypochlorite und viele andere Oxydationsmittel führen gewöhnliches Schwarz in das über, was man in der Industrie „unvergrünliches Schwarz“ zu nennen pflegt. Diese vergrünen nicht merklich, weder durch Säuren, noch durch schweflige Säure. Immerhin scheinen Schwarz, welche vollkommen unveränderlich gegen schweflige Säure und atmosphärische Einflüsse sind, nicht zu existiren.

Alle Schwarz, wie sie auch immer hergestellt sein mögen, lassen sich in unvergrünliche Schwarz überführen durch die Oxydationsmittel, welche angeführt werden von Lauth in seinen Patenten vom Jahre 1869 und in seiner Notiz im Moniteur scientifique 1873 (S. 64—66), ferner in den Vorschriften des versiegelten Schreibens der Firma Koechlin frères (S. 65) oder in den Vorschriften des Grawitz'schen Patents Nr. 115,160 vom 26. October 1876, welche mit jenen der Firma Koechlin frères identisch sind.

Eine recht eigenthümliche Thatsache ist die, dass Kaliumbichromat allein ohne Säure ein gewöhnliches Schwarz nicht unvergrünlich macht, während Natriumbichromat diese Wirkung ausübt.

Unvergrünliche Schwarz werden ohne Weiteres nach dem Cordillot-schen Verfahren erhalten, wenn gedämpft wird, nach den Vorschriften Lauth's mit Mangansuperoxyd, wenn in der Wärme bei 75 oder 80° C. gefärbt wird, nach den Vorschriften von Boboeuf, Paraf-Javal, Persoz

und Anderen, sowie man die Temperatur, nachdem zunächst kalt gefärbt wurde, steigert, oder ohne vorher zu waschen das fertige Schwarz dämpft.

Nach A. Kertész wird unvergrünliches Dampfanilinschwarz nur bei Abwesenheit von freier Mineralsäure erhalten (vgl. auch Kapitel IV, S. 49).

Die mit einer grossen Menge Anilin dargestellten Schwarz scheinen ebenfalls weit weniger vergrünlich als die mit einer geringeren Menge der Base erzeugten Färbungen, was eben daher rührt, dafs bei einem sehr tiefen Schwarz der grünliche Stich weniger sichtlich ist. Auch durch freiwillige Oxydation an der Luft und am Lichte werden gewöhnliche Schwarz weniger vergrünlich.

KAPITEL III.

Anwendung von Anilinschwarz im Zeugdruck.

I. Anilinschwarz in Pulver.

Die schwarzen Rückstände, welche sich bei der Fabrikation von Perkin's Violett (Mauvein) bilden, werden zum Zeugdruck verwendet, wie bereits in der historischen Einleitung S. 7 erwähnt worden ist. In der ersten Zeit handelte es sich nur um die Verwerthung eines Nebenproducts, sehr bald wurde aber Schwarz in Pulver seiner selbst wegen regelmässig fabricirt.

Seine Darstellung beschrieben zuerst Boboeuf und Alland, dann im Jahre 1866 Dullo. Von Gebrüder Heyl in Charlottenburg wird es seit 1870 in den Handel gebracht. Armand Müller beschrieb ein Verfahren es darzustellen (S. 8); von Glanzmann (S. 9) wurden mit Hilfe von Kaliumbichromat unvergrünliche Schwarz erzeugt.

Florian Ganzer[1]), Chemiker bei Dollfus-Mieg & Co., fabricirte im October 1868 ein Schwarz in Teig für Albumindruck, indem er einem Gemisch von Anilin und chlorsaurem Kali in kleinen Portionen ziemlich concentrirte Schwefelsäure hinzufügte. Nachdem die Reaction beendigt war, wusch er die schwarze Masse mit einer grossen Menge kochenden Wassers aus und erhielt auf diese Weise ein sehr schönes, vortrefflich zum Druck geeignetes Schwarz.

Zu derselben Zeit stellte auch Gustave Engel ein Schwarz in Teig dar, indem er etwa 5 Stunden in einem Paraffinbade zwischen 140 und 160° 2 Theile Anilin und 1 Theil krystallisirte Pikrinsäure erhitzte. Die Operation wird unterbrochen, wenn ein Tropfen der Flüssigkeit bei dem Erkalten zu einer festen Masse erstarrt. Das Gemisch wird dann auf eine Platte ausgegossen und nach dem Erkalten pulverisirt. Das erhaltene grobkörnige Pulver wird mit verdünnter Salzsäure, hierauf mit schwachem Alkali, zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen und dann in einer möglichst geringen Menge concentrirter Schwefelsäure heiss gelöst. Aus dieser Lösung wurde durch Ausfällung mit einer grossen Menge kalten

---

[1]) Nach einer Privatmittheilung von Herrn Gustave Engel an E. Noelting.

Wassers ein sehr schönes Schwarz in Teig gewonnen, welches vorzüglich zum Druck geeignet ist.

Kruis[1]) endlich erhielt Schwarz durch Einwirkung der meisten Schwermetalle auf ein Gemisch von chlorsaurem Kali und salzsaurem Anilin.

II. Bildung von Anilinschwarz auf dem Gewebe.

Wie schon erwähnt, ist Runge zuerst auf den Gedanken gekommen, das Oxydationsproduct des Anilins auf dem Gewebe selbst entstehen zu lassen. Auch von Willm[2]) wurden einige Versuche in gleicher Richtung angestellt. Um die nämliche Zeit bemühten sich drei englische Chemiker, Calvert, Clift und Lowe die Reaction industriell zu verwerthen[3]).

In seinen „Lectures on Coal Tar Colours" (S. 63), welche im Jahre 1863 erschienen sind, spricht sich Crace Calvert in folgender Weise über diese Frage aus: „Dass Anilin unter Einwirkung gewisser Oxydationsmittel einen grünen Farbstoff bildet, ist eine Thatsache, welche dem Chemiker schon lange bekannt ist; trotzdem sind bisher alle Bemühungen, Seide oder Wolle mit dieser Substanz zu färben, fehlgeschlagen. Im Jahre 1860 haben aber Calvert, Clift und Lowe eine einfache und praktische Methode eingeführt, den Farbstoff unter dem Namen „Emeraldin" auf Baumwollstoff zu erzeugen. Muster, welche nach diesem Verfahren bedruckt waren, sind in der chemischen Section der Ausstellung von 1862 ausgestellt gewesen.

„Das Verfahren besteht darin, ein saures salzsaures Anilin auf den mit chlorsaurem Kali vorbereiteten Baumwollstoff aufzudrucken; nach wenigen Stunden findet die gleichmässige Entwicklung einer prächtigen grünen Farbe statt, welche man nur noch zu waschen braucht. Wenn das grüne Gewebe durch eine Lösung von Kaliumbichromat genommen wird, nimmt es eine tiefindigoblaue Farbe, genannt „Azurin", an.

„Die directe Erzeugung dieser Farbe auf dem Gewebe ist von grosser Bedeutung; es ist wahrscheinlich, dass auf ähnliche Weise später auch andere Theerfarben, ohne vorherige Behandlung, unmittelbar auf dem Gewebe hergestellt werden können.

„Nach dieser Methode wird man den grossen Verlust von Anilin bei der Darstellung der Farbe vermeiden und gleichzeitig eine beträchtliche Ersparniss an Hilfsstoffen erzielen.

„Calvert, Clift und Lowe setzten sich gegen Ende des Jahres 1860 auch mit Wood und Wright in Verbindung behufs Ausnutzung ihres Verfahrens zur Darstellung von grünen und dunkelblauen Farben, welche sie für hinreichend gut hielten, um sie auf den Markt zu bringen; Wood und Wright haben die dunklen Nuancen, welche man als schwarze be-

---

[1]) Dingler's polytechnisches Journal CCIII, S. 483. — Moniteur scientifique 1874, S. 927.

[2]) Bulletin de la Société chimique de Paris 1860, S. 204 (Sitzung vom 27. Juli).

[3]) Engl. Patent vom 11. Juni 1860, franz. Patent vom 12. December 1860.

zeichnen kann, nachträglich verbessert, indem sie dem chlorsauren Kali noch Eisenoxydsalze oder andere Oxydationsmittel hinzufügten und ausserdem dadurch, dass sie die in solcher Weise auf dem Gewebe erzeugte Farbe durch eine verdünnte Lösung von Kaliumbichromat oder Chlorkalk oxydirten. (Hierin besteht das eigentlich Neue des Verfahrens.)

„Man kann salpetersaures Kupfer mit salzsaurem Anilin mischen und das Gemisch — ohne Zusatz von chlorsaurem Kali — aufdrucken, es wird sich eine grüne oder dunkelblaue Farbe allmählich entwickeln. Dieses directe Druckverfahren liefert so tiefes Grün oder Blau, dass dieselben nahezu identisch mit Schwarz sind[1])".

In dem Werke von Crace Calvert findet sich ein Muster von Emeraldin, welches dunkelgrau aussieht, und ein von Wood und Wright gedrucktes Muster, welches richtiges Schwarz ist.

J. Lightfoot in Accrington vervollkommnete die Erzeugung von Anilinschwarz im Jahre 1863 in so bahnbrechender Weise, dass man ihn allgemein als den eigentlichen Erfinder anzusehen pflegt.

Die Druckfarbe von Calvert, Clift und Lowe mit stark saurem Anilinchlorhydrat greift die Kupferwalzen sehr an, doch entwickelt sich die Farbe weit besser, als wenn man mit Holzformen arbeitet. Ohne Frage hat diese Beobachtung Lightfoot veranlasst, der Druckfarbe selbst Kupfer zuzusetzen.

Er beschreibt[2]) sein Verfahren mit folgenden Worten: „Ich nehme 1 Liter Wasser und löse in demselben 25 g chlorsaures Kali; ich füge sodann Anilin oder eine analoge Verbindung, vorzugsweise aber Anilin, im Verhältniss von 50 g und eine gleiche Menge Salzsäure hinzu. Wenn diese Stoffe gut vermischt sind, füge ich 126 cm Essigsäure und 50 g Kupferchlorid vom spec. Gewicht 1,44 hinzu, und 25 g Chlorammonium oder eine gleichwerthige Menge eines anderen Alkalichlorids. Nachdem ich das Gewebe oder das Garn mit dieser Lösung durchtränkt habe, winde ich aus und trockne; ich lasse nun zwei Tage liegen und nehme hierauf durch eine schwache Seife oder Sodalösung oder noch besser durch schwache Chlorkalklösung. Durch diese Behandlung erhalte ich intensives Schwarz."

Wenn man drucken will, genügt es, an Stelle von Wasser eine gleiche Menge Stärkeverdickung anzuwenden. Glanz, Echtheit und billiger Preis dieses Schwarz erklären die Bedeutung der Lightfoot'schen Entdeckung und den Eifer, womit sich Jedermann bemühte, sie auszunützen. Unglücklicher Weise hafteten aber dem Verfahren in seiner ursprünglichen Gestalt noch schwerwiegende Uebelstände an. Es wurde auch bald abge-

---

[1]) E. Kopp veröffentlichte im Moniteur scientifique 1861, S. 249, folgende Beobachtung eines Redacteurs der Chemical News: Wird ein mit einem Anilinsalz bedrucktes Gewebe durch Kaliummono- oder -bichromat genommen, so färbt es sich sofort schmutzig grün; diese Nuance wird rothblau, wenn sodann in Seifelösung gekocht wird. Bei Anwendung genügend starker Anilinlösung wird der Stoff in dem Chromat-Bad nahezu schwarz.

[2]) Französ. Patent No. 57192 vom 28. Januar 1863.

ändert von dem Erfinder selbst, welcher eine Reihe von Metallen bezeichnete, welche das Kupfer ersetzen können, und ausserdem von allen Coloristen, welche Interesse an seiner Vervollkommnung hatten.

In erster Linie griff das Kupferchlorid, welches die Druckfarbe enthält, die Stahlrackeln an und verursachte das, was der Colorist als „Rackelstreifen“ zu bezeichnen pflegt; die Säure schädigte ausserdem die Walzen. Andrerseits veränderte sich die Druckfarbe schon bei gewöhnlicher Temperatur in solcher Weise, dass die Oxydation des Anilins theilweise vor dem Druck stattfand und in Folge dessen später das Schwarz nicht satt genug ausfiel; schliesslich ward oft das Gewebe selbst durch die Säure oder die sauren Salze angegriffen.

Diesen Uebelständen suchte Kopp[1]) auf folgende Weise abzuhelfen: Das Gewebe wird zunächst geklotzt mit einer schwachen Lösung von chlorsaurem Kali, welche, der Waare entsprechend, 2—4 g des Salzes im Liter enthält; gleichzeitig wird eine bestimmte Menge arsenigsaures Natron hinzugefügt (die Menge des trocknen arsenigsauren Natrons ist in der Regel ein wenig grösser wie diejenige des chlorsauren Kalis). Nach dem Trocknen wird die verdickte Anilinfarbe aufgedruckt; dieselbe enthält im Liter etwa 70 g trocknes salzsaures Anilin und die Hälfte davon chlorsaures Kali und Eisenchlorür. Nach diesem Verfahren kann man also ohne Kupfersalze arbeiten.

Das Eisenchlorür geht durch Oxydation in basisches Eisenchlorid über; es besitzt aber demungeachtet sauren Charakter und ist im Stande auf das Anilinsalz einzuwirken, es spielt somit die gleiche Rolle, welche bei dem alten Verfahren dem Kupfersulfat zufiel. Die Gewebe, welche in dieser Weise bedruckt sind, werden im übrigen ebenso behandelt, sie erfordern die gleichen Vorsichtsmaassregeln; sie werden etwas weniger leicht angegriffen, auch scheint es, dass einige daneben aufgedruckte Farben, z. B. Schwarz und Violett aus Krapp leichter gut gelingen.

Von Camille Koechlin wurde das Verfahren Lightfoot's in der Weise abgeändert, dass er das Gewebe zuerst in Kupfersulfat klotzte und sodann ein Gemisch von chlorsaurem Kali und salzsaurem Anilin[2]) aufdruckte. Diese Methode ist kostspielig, ausserdem wird die Zahl der mit Anilin gleichzeitig zu verwendenden Farben dadurch eine sehr beschränkte.

In einem mit Ω gezeichneten Artikel des Moniteur scientifique 1864, S. 433, wird bemerkt, dass auch versucht worden ist, die Gewebe mit Kaliumbichromat anstatt mit Kupfersalz vorzubereiten.

Cordillot[3]) machte den Vorschlag, das Kupfersalz im Verfahren Lightfoot's zu ersetzen durch Ferricyanüre, speciell durch Ferricyanürammonium in Verbindung mit chlorsaurem Kali, Weinsäure und salzsaurem

---

[1]) Moniteur scientifique 1863, S. 531.
[2]) Dictionnaire de Wurtz, Bd. I, S. 326.
[3]) Französ. Patent No. 60896 vom 2. December 1863.

Anilin[1]). In mancher Beziehung war die Methode von Cordillot den vorher genannten überlegen; sie hatte aber auch ihre Schwächen: hoher Preis und Unbeständigkeit der Druckfarbe und höhere Temperatur des Oxydationsraumes (40—50°). Immerhin hat sie grosse Vorzüge: das Schwarz ist schön, ausserordentlich echt und wird durch Dämpfen unvergrünlich. Für Dampfschwarz wird das salzsaure Anilin durch weinsaures ersetzt; es ist auch gelungen, an Stelle des theueren Ferricyanammonium das billigere Kalisalz und schliesslich durch Vermehrung des Chlorats (vorzugsweise chlorsaures Natron oder chlorsaurer Baryt) selbst Ferrocyankalium anzuwenden. Mit solchen kleinen Abänderungen wird heute noch das Verfahren von Cordillot, besonders für Dampfschwarz, in grossem Maassstabe benutzt.

Cordillot war Colorist bei Huguenin-Schwartz & Conilleau in der Fabrik La Mer-Rouge bei Mülhausen. Herr Ed. Albert Schlumberger[2]) hat in einem Schreiben an Herrn Alb. Scheurer (datirt vom 28. Mai 1889) eine Beschreibung der Versuche Cordillot's gegeben. Die wichtigsten Angaben desselben mögen hier Platz finden: „Die ersten Versuche, welche Cordillot in der Fabrik La Mer-Rouge angestellt hat, um Anilinschwarz zu erzeugen, datiren nach unserem Laboratoriums-Journal vom 22. April 1863. Sie wurden gemacht mit einer Druckfarbe, welche Eisenchlorid, Chromchlorid, chlorsaures Kali, Chlorammonium und Anilinsalz enthielt.“ Im Laufe des darauffolgenden Jahres wurden versuchsweise Schwarz mit Eisensulfat, dann mit Eisennitrat und Eisentartrat dargestellt. „Am 16. Januar 1864 wurde das Schwarz mit Ferricyanammonium entdeckt, welches sofort in grossem Maassstabe ausgeführt wurde.“

Nach einer Privatmittheilung Cordillot's sind die ersten Versuche mit Ferricyanammonium, welche bereits den gemachten Erfolg hatten, schon im October 1863 ausgeführt worden. Das Verfahren wurde von der Firma Huguenin-Schwartz & Conilleau Herrn Müller-Pack in Basel zum Verkauf angeboten und auch angekauft, nachdem durch Versuche, welche Herr Albert Schlumberger leitete, der Nachweis erbracht worden war, dass das neue Verfahren folgenden Anforderungen entspricht: Es konnten 40 Stücke gedruckt werden, ohne die Rackeln zu schärfen; die Farbe entwickelt sich bei feuchter Wärme in der Oxydationskammer; das Schwarz hält kochende Seifen aus, ist nach der Appretur tadellos; das Gewebe wird nicht angegriffen.

Während der Unterhandlungen mit Herrn Müller-Pack wurde das Verfahren streng geheim gehalten; auf diese Weise erklärt es sich auch, dass die erste Aufzeichnung im Laboratorium-Journal vom 16. Januar 1864 herrührt.

Die werthvollste Verbesserung des Lightfoot'schen Anilinschwarz-Ver-

---

[1]) Vergl. Moniteur scientifique 1863, S. 434, und Schützenberger, Traité des matières colorantes, Bd. I, S. 513.

[2]) Sitzungsbericht der Société industrielle de Mulhouse vom 12. Juni 1889.

fahrens verdanken wir Charles Lauth[1]); auch sein Verfahren ist heute noch, neben dem Verfahren mit Vanadium, von dem weiter unten die Rede sein wird, in Gebrauch.

Lauth hatte nach vielen Versuchen erkannt, dass die Gegenwart von Kupfer oder einer leicht reducirbaren[2]) Metallverbindung für die Bildung von Schwarz unumgänglich erforderlich ist. Da man auf der andern Seite im Betrieb die Wahrnehmung gemacht hatte, dass lösliche Metallsalze, besonders aber Kupfersalze, unmöglich verwendet werden können, so nahm Lauth seine Zuflucht zu einer unlöslichen Kupferverbindung, welche während des Druckens unlöslich war, aber nachträglich löslich und wirksam wurde: Schwefelkupfer erfüllt diesen Zweck; in der Oxydationskammer wird es durch das Chlorat in Sulfat übergeführt, so dass man nunmehr wieder unter gleichen Bedingungen arbeitet wie Lightfoot.

Lauth giebt folgende Vorschrift an: 10 Liter Stärkeverdickung, 350 g chlorsaures Kali, 300 g Schwefelkupfer in Teig, 300 g Chlorammonium und 800 g salzsaures Anilin. Die mit diesem Gemisch bedruckten Stoffe kommen in die Oxydationskammer und werden nach der Entwicklung des Schwarz mit reinem oder alkalischem Wasser gewaschen[3]).

Lauth's Methode ermöglichte es der Industrie, die schöne Entdeckung von Lightfoot in grossem Maassstabe zu verwerthen.

Camille Koechlin hat schliesslich die letzte Hand angelegt an das Gebäude, dessen Errichtung so viele Mühen erfordert hat. Er ersetzte das salzsaure Anilin durch weinsaures, welches von absoluter Unschädlichkeit selbst für die feinsten Gewebe ist und zudem vor dem salzsauren Salz noch den schwerwiegenden Vorzug besitzt, Beizen, welche sich gleichzeitig auf dem Stoff befinden, nicht anzugreifen. Das weinsaure Salz wäre für sich allein unfähig, Schwarz zu erzeugen; bei Gegenwart von Chlorammonium, dessen Menge man daher beträchtlich vermehrt, findet eine langsame doppelte Umsetzung auf dem Gewebe, und dieser entsprechend die Bildung von salzsaurem Salz statt. Man arbeitet dann wieder unter den gewöhnlichen Bedingungen des Lauth'schen Verfahrens[4]). Koechlin empfiehlt auch, an Stelle des theueren weinsauren Salzes ein basisches Anilinsalz zu verwenden, welches erhalten wird, wenn Anilin mit Salzsäure neutralisirt[5]) und dann nochmals die gleiche Menge freies Anilin hinzugefügt wird. Je saurer das Anilinsalz ist, um so rascher entwickelt sich die Farbe, das Gewebe wird aber in diesem Fall geschwächt; wenn allzu basische Salze oder nur Anilin zur Verwendung gelangen, geht

---

[1]) Bulletin de la Société chimique de Paris, Bd. II, S. 416, 1864.

[2]) Nach der gegenwärtigen Theorie über die Bildung von Schwarz müsste es vielmehr heissen: „eines Metalls, dessen Chlorat sich leicht zersetzt".

[3]) Dictionnaire de Wurtz, Bd. I, S. 325.

[4]) Dictionnaire de Wurtz, Bd. I, S. 325.

[5]) G. Witz schlug 1873 vor, eine Lösung von 1 Theil Methylviolett in 1000 Theilen Wasser als Reagens anzuwenden. Ein Ueberschuss an Salzsäure färbt die violette Lösung grün.

die Entwicklung der Farbe überhaupt nicht vor sich; man war daher in der Praxis genöthigt eine mittlere Grenze ausfindig zu machen[1]).

Alfred Paraf[2]) schlägt vor, zum Drucken von Anilinschwarz salzsaures Anilin in Kieselfluorwasserstoffsäure von 8° Bé. zu lösen, zu verdicken, dann auf Gewebe, welches mit chlorsaurem Kali präparirt ist, aufzudrucken und in der Hänge bei 32—35° zu entwickeln. Wenn man nicht zu befürchten braucht, die Mitläufer zu verderben, kann man das chlorsaure Kali auch direct der Druckfarbe zusetzen. Dieses Schwarz enthält kein Metall und bietet nach der Angabe Paraf's den grossen Vortheil, dass es nicht vergrünt. Es entwickelt sich aber nur, wenn mit Kupferwalzen gedruckt wird, wodurch eben Kupfer in die Farbe kommt.

Camille Koechlin[3]) erwähnt 1865 ein werthvolles Schwarz, welches von Lucas als Paste in den Handel gebracht wurde; es enthält essigsaures Kupfer (ohne Chlorammonium) und salzsaures Anilin, welches eine besondere Behandlung erfahren hat. Es genügt, zum Drucken diese Paste mit der 6 bis 8fachen Menge Verdickung zu vermischen und nach dem Aufdruck bei etwa 40° in der Hänge zu entwickeln, um ein sehr schönes Schwarz zu erzielen. Die Farbmasse hält sich unbegrenzte Zeit.

Reines, nicht saures chlorsaures Anilin liefert nach Rosenstiehl bei der Temperatur der Oxydationskammer kein Schwarz, wohl aber, wenn eine Spur von Kupfersalz zugegen ist. Diese Thatsache ist bei der Theorie der Anilinschwarz-Bildung S. 21 bereits besprochen worden.

Higgin[4]) empfiehlt, in dem Gewebe ein unlösliches Chromat abzuscheiden, welches bei nachherigem Färben oder Drucken zur Bildung eines weit echteren Schwarz dienen soll. So kann man z. B. mit chromsaurem Kupfer, welches durch doppelte Umsetzung zwischen einem neutralen Chromat und einem Kupfersalz erhalten wird, präpariren, oder man kann auch das chromsaure Kupfer in Ammoniak lösen, mit dieser Lösung das Gewebe klotzen und das Ammoniak verflüchtigen, indem man bei einer bestimmten Temperatur trocknet.

Wenn ein derartig präparirtes Gewebe mit verdickter Anilinsalzlösung bedruckt wird, entwickelt sich die Farbe in der Hänge, und man erhält graue bis schwarze Nuancen (je nach der Menge des angewandten Anilinsalzes und der Concentration der Kupfer-Chromatpräparation). Das Gewebe wird sodann durch ammoniakhaltiges Wasser gezogen, wodurch das chromsaure Kupfer den nicht bedruckten Stellen entzogen und der weisse Boden wieder hergestellt wird. Auch Chromoxyd kann angewendet werden, in Mischung mit einem chlorsauren Alkali und einem leicht reducirbaren

---

[1]) Die zahlreichen Recepte, welche sich in den bekannten Handbüchern von Lauber, Stein, Kertész etc. finden, sind alle nur Modificationen des Lightfoot-Lauth'schen.

[2]) Société industr. de Mulhouse, Sitzung vom 30. August 1865.

[3]) Moniteur scientifique 1. September 1865.

[4]) Französ. Patent No. 73054 vom 26. September 1866.

Metalloxyd wie Eisen- oder Kupferoxyd; letztere können auch als arsensaure Verbindungen vorhanden sein.

In einem Zusatzpatent vom 25. October 1866 lässt sich Higgin auch die Anwendung von wolframsaurem Chrom in Mischung mit Chlorat und Anilinsalz patentiren.

Alfred Paraf[1]) erhält Anilinschwarz durch Aufdruck einer mit Stärke verdickten Farbe, welche salzsaures Anilin oder ein andres Anilinsalz (340 g), chromsaures Chrom in Teig (500 g) und chlorsaures Kali enthält; er entwickelt die Farbe im Oxydationsraum. Das Schwarz verträgt das Dämpfen. In bestimmten Fällen ist es vortheilhaft, zur Beschleunigung der Oxydation der Druckfarbe 2—3 Procent Kieselfluorwasserstoffsäure oder arsenige Säure hinzuzufügen. Um die Zersetzung der Druckfarbe durch die Chromsäure, welche ganz allmählich in Freiheit gesetzt wird, zu verhindern, wird eine geringe Menge einer Substanz hinzugefügt, welche, wie z. B. Chlorbaryum, mit der Chromsäure eine unlösliche und indifferente Verbindung bildet. Wenn auch der Verfasser in erster Linie chromsaures Chromoxyd empfiehlt, so beansprucht er doch auch im weiteren Sinne überhaupt die Anwendung von Chromsäure als Mittel, um in einer Operation zu oxydiren (im Gegensatz zu dem nachfolgenden Chromiren, wie es längst üblich war) vermittelst unlöslicher oder nur theilweise löslicher Chromsalze, welche fähig sind, Chromsäure in der Hänge oder bei dem Dämpfen in Freiheit zu setzen; genannt werden chromsaures Eisenoxyd, basisch chromsaures Blei[2]) oder auch die löslicheren Salze, Doppelchromat des Chroms und Mangans, Chromat des Mangans etc.

In einem zweiten Patente Nr. 84185 vom 27. Januar 1867[3]) versucht Higgin ein Anilinchlorid darzustellen, welches keinen Ueberschuss an Säure enthält, um dieses in Verbindung mit chlorsaurem Kali und einem Kupfersalz der Druckfarbe zuzusetzen. Er mischt zu diesem Zwecke Anilin mit der Lösung eines Metallchlorids, dessen Base die Bildung von Anilinschwarz nicht verhindert. Bei günstigen Mengenverhältnissen wird die Fällung der Metallbase zum grossen Theil oder sogar vollständig vermieden, so dass schliesslich ein lösliches Chlorid erhalten wird, welches Chlor in Verbindung mit Metall-Anilin enthält.

Die Chloride des Eisens und Chroms werden vornehmlich empfohlen. So genau an und für sich die Beobachtung von Higgin ist, so unrichtig ist seine Auslegung derselben. Es bilden sich keine Chloride von Metall-Anilin (oder Metall-Anile, wie Schiff diese Körper bezeichnete, vgl. S. 10), wenn Anilin zu Eisen- oder Chromchlorid gefügt wird, sondern einfach salzsaures Anilin neben basischem Chlorid von Eisen oder Chrom; diese Mischung ist löslich, wenn wenig Anilin genommen

---

[1]) Französ. Patent No. 71692 vom 24. Mai 1866.

[2]) Dasselbe Verfahren unter Anwendung von neutralem Bleichromat liess sich Joseph Schmidlin später (1881) in England patentiren.

[3]) Wagner's Jahresbericht 1869, S. 583.

wird, nimmt man dagegen einen Ueberschuss, so fallen Eisen- oder Chrom als Oxydhydrate aus.

Im gleichen Patente behält sich Higgin auch den Ersatz von Schwefelkupfer durch Rhodankupfer vor. Diese Verbindung ist noch heute in England unter dem Namen „white paste“ im Gebrauch. Sie wird von John M. Sumner & Co. in Manchester in den Handel gebracht. Ed. Lauber[1]) empfiehlt folgende Vorschrift zum Druck mit Rhodankupfer. 6 kg Stärke, $1^1/_2$ kg lichtgebrannte Stärke, 48 Liter Wasser, 6 Liter Traganthschleim (62 g im Liter) werden gekocht, heiss 2060 g chlorsaures Kali und 1500 g Chlorammonium und schliesslich 12 kg Anilinsalz, $^5/_8$ Liter Anilinöl und 1875 g Rhodankupfer zugegeben. Nach Lauber oxydirt sich dieses Schwarz zwar langsamer, als das Schwarz mit Schwefelkupfer, hat aber den Vortheil, weniger Vorsichtsmaassregeln beim Drucken und Oxydiren zu erheischen.

A. Spirk[2]) empfiehlt als vorzügliche Handdruckfarbe:

In 2600 g noch heissen Stärkekleisters werden
30 „ Grünspan,
30 „ chlorsaures Kali und
15 „ Salmiak gelöst und nach dem Erkalten dieses Gemisches demselben
75 „ salz- oder salpetersaures Anilin hinzugefügt.

Die Farbe entwickelt sich innerhalb 8—12 Stunden in der Hänge und wird durch eine Sodapassage in Tiefschwarz übergeführt. Spirk beschreibt auch mehrere Verfahren für Walzendruck mit Verwendung von schwefelsaurem Kupfer und salzsaurem oder weinsaurem Anilin, und ausserdem folgendes Schwarz mit wolframsaurem Chrom (letzteres erhalten durch doppelte Umsetzung zwischen Chromchlorid und wolframsaurem Ammoniak:

2 Liter Wasser,
270 g Weizenstärke,
375 „ wolframsaures Chromoxyd in Teig werden gut verkocht.

Dem noch lauwarmen Gemenge fügt man

60 g chlorsaures Kali,
30 „ Salmiak und
210 „ salzsaures Anilin hinzu.

Das Patent von Lauth Nr. 85 554 vom 5. Mai 1869 hat in erster Linie Werth für das Färben und Fixiren von einem nach irgend einer Methode entwickelten Schwarz. Er beschreibt aber auch ein Druckverfahren, wobei ein neutrales Anilinsalz, regenerirtes oder gefälltes Mangansuperoxyd und Chlorammonium oder irgend ein andrer Körper verwendet wird, welcher fähig ist, Mangansuperoxyd unter Mithilfe von Dampf zu zerlegen; nach dem Drucken wird gedämpft.

---

[1]) Lauber, Handbuch des Zeugdrucks, Fabrikationsband S. 159.

[2]) A. Spirk, Praktisches Lehrbuch der Färberei und Druckerei 1869, S. 85; Dingl. Polyt. Journal, Bd. 189, S. 255; Wagner's Jahresbericht 1867, S. 673.

Mangansuperoxyd kann durch andere Metalloxyde oder -Säuren, welche reich an Sauerstoff sind, ersetzt werden.

Da die Erfahrung die Coloristen gelehrt hatte, dass reines chlorsaures Anilin, wenn es in Abwesenheit von Metall z. B. mit Holzformen, aufgedruckt wird, bei der Temperatur der Oxydationskammer kein Schwarz liefert, wohl aber mit grösster Leichtigkeit, wenn auch nur Spuren von Kupfer zugegen sind, so untersuchte Lightfoot[1]), ob andere Metalle ein analoges Verhalten zeigten. Er druckte mit der Holzform eine Druckfarbe aus basischem salzsauren Anilin und chlorsaurem Ammoniak, verdickt mit Stärke, auf und liess die fraglichen Metalle, indem er sie in Form von dünnen Plättchen auf die Gewebe auflegte, 15 Minuten lang auf dieselben einwirken. Der Stoff wurde sodann an einem feuchtwarmen Ort während 12 Stunden aufgehängt und nachher durch ein alkalisches Bad gezogen. Mit Vanadium entwickelte sich die Farbe am raschesten, dann kam Kupfer, Uran, endlich Eisen; die anderen Metalle hatten nur wenig Einfluss auf die Bildung der Farbe.

Diese Resultate wiesen darauf hin, die Vanadiumsalze, als sie der Industrie zugänglich wurden, an Stelle von Kupfersalzen zu verwenden, zu grossem Nutzen, wie wir noch sehen werden.

Kruis[2]) studirte die Wirkung verschiedener Salze von Schwermetallen auf gelöstes chlorsaures Anilin in der Kälte und Wärme; er stellte fest, dass alle mehr oder weniger rasch einwirken unter Bildung dunkelgrüner Niederschläge, welche an der Luft schwarz oder grau werden. Schwarz bilden jedoch wenige derselben, wenn sie mit chlorsaurem Anilin aufgedruckt werden und in die Hänge kommen, ausser Kupfer (und Vanadium, mit welchem Kruis keinen Versuch gemacht hat) sind es nur noch Eisen, Mangan und Cer. Das schönste Schwarz wird, nach Kruis, mit Cer (Bisulfat) erhalten; es übertrifft an Tiefe, Feuer und Reinheit der Farbe das mit Kupfersalzen dargestellte. Das Schwarz mit Mangan gleicht dem mit Kupfer, das mit Eisen ist nach demselben Autor minderwerthig.

Samuel Grawitz erhielt, wie in der historischen Einleitung S. 10 schon besprochen wurde, am 30. September 1874 sein erstes französisches Patent Nr. 105 130: „Zur Erzeugung von Anilinschwarz auf Geweben aller Art, auch in Form von Paste oder von trocknem Pulver, welche letztere anwendbar sind, wie jede andere Farbe.“ Es möge daran erinnert werden, dass Grawitz Anilinöl auf ein Eisen- oder Kupferoxydsalz einwirken lässt, wobei sich seiner Ansicht nach Eisen- oder Kupferanilsalze bilden, welche durch ein lösliches Chlorat oder Chromat in sehr schönes und echtes Schwarz übergeführt werden sollen. Seinen Angaben gemäss sollte das Schwarz sich sehr rasch in der Hänge entwickeln. Dass dies aber nicht der Fall sein kann, wenn nicht gleichzeitig Säure zugegen ist, davon hat Grawitz sich selbst rasch überzeugt, denn schon 3 Tage

---

[1]) Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse 1871, S. 285.

[2]) Dingler's polytechn. Journal CCIII, S. 483. — Moniteur scientifique 1874, S. 927.

nach seinem ersten Patent, d. h. am 3. October 1874, reichte er ein Zusatzpatent ein. Er erklärte darin, dass „sein Anilinschwarz“, wie er es bescheiden nennt, sich sehr schlecht und langsam auf dem Gewebe entwickele und empfiehlt nunmehr Anwendung von Anilinsalz und einen Ueberschuss an Säure. — Um ein Schwarz in Teig oder Pulver herzustellen, sollen nach Grawitz Anilin, Eisen- oder Kupfersalze, lösliches Chlorat oder Chromat in Mengen, welche den chemischen Aequivalenten entsprechen, auf einander einwirken.

Es ist kaum nöthig, darauf besonders hinzuweisen, dass 1 Aequivalent von chlorsaurem Kali ($KO\,ClO_5$), wenn es oxydirend wirkt, 6 Aequivalente Sauerstoff, 1 Aequivalent Kaliumbichromat $KO(CrO_3)_2$ dagegen 3, und 1 Aequivalent neutrales Chromat $KO\,Cr\,O_3$ nur $1^1/_2$ Aequivalent Sauerstoff liefert, und doch sollen gleiche Aequivalente dieser Körper die gleiche oxydirende Wirkung auf das „Metall-Anil“ äussern! Nebenbei gesagt, die Praxis hat gezeigt, dass zur Oxydation eines Aequivalents Anilin in Schwarz etwa $^2/_5$—$^1/_2$ Aequivalent Chlorat und nahezu 1 Aquivalent Kaliumbichromat oder in beiden Fällen zwischen 2 und 3 Aequivalenten Sauerstoff erforderlich sind (alte Formeln $O = 8$, $Cr = 26{,}2$, $C = 6$ etc.). Die Anwendung von Anilin an Stelle der Salze, und besonders an Stelle von Salzen in Anwesenheit eines Ueberschusses an Säure, war eine Verschlechterung der bisherigen Methoden; wenn die Operation trotzdem gelingt, so beruht dies darauf, dass sich während der Reaction Anilinsalz bildet.

Zur Erzeugung von Anilinschwarz auf Geweben jeder Art, Seide, Wolle, Leinen oder Baumwolle, empfiehlt Grawitz 2 verschiedene Methoden. Erstens: er druckt mit geeigneter Verdickung ein Gemisch von Anilinsalz, Kupfer- oder Eisenoxydsalz und löslichem Chlorat oder Chromat auf. Die Farbe entwickelt sich sehr rasch in der Hänge und erscheint in ihrer ganzen Schönheit nach der Wäsche und dem Abziehen. (Dieses Verfahren ist kein anderes wie das von den Coloristen etwas abgeänderte Lightfoot'sche [S. 28] oder dasjenige von Higgin aus dem Jahre 1867.) Zweitens: Er bedruckt das Gewebe mit einem Salz von Metall-Anil und nimmt dann durch ein Bad von löslichem Chromat oder Chlorat, oder auch, er druckt das Gemisch von Anilin und löslichem Chromat oder Chlorat auf und passirt dann durch ein Bad von Eisen- oder Kupferoxydsalz. Nach dem unter 2 angeführten Verfahren kann man überhaupt nicht arbeiten, auch wird sich wohl kaum jemals ein Colorist ernsthafte Mühe gegeben haben, es zu versuchen. Drittens: Er druckt ein Gemisch von Anilinsalz, Eisenoxyd- oder Kupferoxydsalz auf und passirt sodann durch eine Lösung von Kaliumbichromat oder von löslichem Chromat mit einem Ueberschuss an freier Säure.

Auch dieses Verfahren kann, ebensowenig wie die vorhergehenden, als praktisch ausführbar bezeichnet werden.

Obwohl in diesem ersten Patente ausschliesslich von der Verwendung von Anilinschwarz zum Zeugdruck die Sprache ist, hat es später doch Grawitz als Handhabe gedient, um seine völlig ungerechtfertigten Ansprüche an die Färber geltend zu machen, wie wir im nächsten Kapitel noch näher ausführen werden.

Wehrlin[1]) änderte das Dampfschwarz Cordillot's (vgl. S. 29 ff.) 1874 in der Weise ab, dass er nicht mehr Ferricyanammonium, sondern die Ferro- oder Ferricyanverbindung des Anilins in die Druckfarbe einführte. Diese Verbindungen wurden vorher durch directe Vereinigung der betreffenden Säuren und der Base dargestellt.

Wehrlin beschreibt im Bulletin de Mulhouse 1874, S. 386 die Darstellung von Ferrocyananilin.

Man giesst eine Lösung von Weinsäure in eine Lösung von Ferrocyankalium, filtrirt vom Weinstein; die Flüssigkeit zeigt 23 ° Bé. Man löst in derselben die berechnete Menge Anilin bei 50 ° und lässt krystallisiren. Zum Druck verwendet man Ferrocyananilin, mit weisser und gebrannter Stärke verdickt, Chlorammonium und Kaliumchlorat oder Ferrocyananilin, verdickt und Anilinchlorat (das genaue Recept ist nicht angegeben). Eine einfache und billige Vorschrift zur Darstellung von Ferrocyananilin findet sich in den Erläuterungen zu Nr. 3 der Muster-Tafeln.

Aehnlich lässt sich Ferricyananilin darstellen und anwenden; die Farbe ist aber zersetzlicher.

Ernest Schlumberger (Bull. Mul. 1874, S. 390.) bereitet Ferrocyananilin aus: 2 kg Anilin und 2 kg Salzsäure von 19 ° B. Erkalten lassen. Andererseits werden 2400 g gelbes Blutlaugensalz in 4200 g siedendem Wasser gelöst, auf 56 ° erkalten gelassen und dann das salzsaure Anilin hinzugefügt. Beim Erkalten krystallisirt Ferrocyananilin aus. Das feuchte Salz hält sich einige Tage.

Schlumberger ist der Meinung, dass es vortheilhafter ist, Ferrocyananilin und im allgemeinen Ferrocyanüre anzuwenden, anstatt Ferricyanüre, und dem entsprechend die Menge des Chlorats zu erhöhen. (Auf 100 g gelbes Blutlaugensalz braucht man 4 g Kaliumchlorat, um es in rothes überzuführen.) Brandt (Bulletin de Mulhouse 1874, S. 394) veröffentlichte allgemeine Angaben, giebt aber keine detaillirten Recepte.

Wehrlin rühmt, dass diese Schwarz aus Ferrocyananilin sehr schön seien und sich ohne vorherige Oxydation durch einfaches Dämpfen fixirten. Der Lösung des Salzes, welche mit Weizenstärke und lichtgebrannter Stärke verdickt ist, wird Salmiak und chlorsaures Kali hinzugefügt. Coupirt, liefert diese Druckfarbe sehr schöne Grau, welche seifen- und chlorecht sind. Ein sehr intensives Schwarz wird auch erhalten, wenn man Ferrocyananilin und chlorsaures Anilin, welches mit lichtgebrannter Stärke verdickt ist, mischt.

Ein nach diesen Methoden erzeugtes Schwarz vergrünt nicht an der Luft, wie das Schwarz mit Schwefelkupfer. Ferricyananilin giebt unter gleichen Bedingungen wie die Ferrocyanverbindung sehr schönes Schwarz, welches bei Anwendung gleicher Mengenverhältnisse wesentlich kräftiger ist.

Ernest Schlumberger[2]) bespricht ebenfalls diese Methode und

---

[1]) Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse 1874.

[2]) Ebendaselbst.

empfiehlt seinerseits Ferrocyananilin, welches durch Umsetzung von salzsaurem Anilin und gelbem Blutlaugensalz erhalten wird, und bemerkt dabei, dass dieses Salz vor der Ferricyanverbindung grosse Vorzüge besitzt. „Während die Druckfarbe mit Ferricyanüren sich zersetzt und nach kurzer Zeit ungeeignet zum Druck wird, hält sich die mit Ferrocyanür unbegrenzte Zeit. Die letztere hat ausserdem den Vortheil, die Rackeln nicht anzugreifen, was Farben, welche Ferricyanwasserstoffsäure enthalten, stets thun."

Brandt[1]) äusserte sich über dieselbe Frage ähnlich wie Schlumberger, und bemerkt über das Schwarz von Cordillot „es war kein Dampfschwarz, es war aber der Ausgangspunkt für alle Anilinschwarz mit Cyanverbindungen; es liefert ein vorzügliches Dampfschwarz, wenn man die Verhältnisse abändert. Damit sich das Schwarz durch einfache Oxydation ohne Dämpfen entwickeln konnte, war man gezwungen, diese Druckfarbe sehr sauer zu halten und bei hoher Temperatur zu oxydiren. Trotz alledem erhielt man aber nur ein wenig intensives, zu bläuliches Schwarz; dasselbe war in keiner Beziehung dem Schwarz mit Schwefelkupfer, welches es ersetzt hat, ebenbürtig. Hätte man dagegen versucht, das Schwarz durch Dämpfen anstatt durch Oxydation zu entwickeln, so wäre man schon lange zum Ziel gekommen."

In dem schon S. 30 erwähnten Berichte von Albert Schlumberger über die Einführung von Anilinschwarz in der Fabrik La Mer-Rouge wird mitgetheilt, dass nach der Einführung des Cordillot'schen Schwarz mit Ferrocyanammonium im Jahre 1862 ein Schwarz mit chlorsaurem Anilin, Eisenoxyd und salpetersaurem Kupfer, im Jahre 1868 ein Schwarz mit salpetersaurem Chrom hergestellt wurde. Seit Mai 1872 wurden während mehrerer Monate Schwarz, welches nur aus Anilinsalz und chlorsaurem Kali bestand, auf mit Kupfer präparirte Gewebe gedruckt. Sodann wurden viele mit Chromat präparirte Stücke gedruckt.

Albert Schlumberger fährt dann wörtlich fort: „Endlich am 7. Mai 1874 liess Herr Frey, einer unserer Chemiker, chlorsaures Eisen, chlorsaures Kupfer, chlorsaures Chrom und chlorsaures Aluminium auf chlorsaures Anilin einwirken und bekam auf diese Weise Niederschläge, welche zwischen sattem Grünschwarz und Gelbschwarz variirten. Das Schwarz mit chlorsaurem Eisen wurde als das beste erkannt. Die verschiedenen schwarzen Niederschläge wurden, theils in trocknem, theils in feuchtem Zustande, gasförmiger schwefliger Säure und den verschiedenartigsten Säuren ausgesetzt; sie wurden nach einander mit den kräftigsten Säuren behandelt; stets erwies sich der Niederschlag mit chlorsaurem Eisen als der widerstandsfähigste, welcher nicht grün wurde.

Das Schwarz mit Eisen wählten wir daher heraus und bedruckten nach diesem Verfahren unsere Moleskin. Am 2. Juni 1874 wurde die Druckvorschrift mit Eisen formulirt, wir drucken heute (1889) immer noch

---

[1]) Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse 1874, S. 390.

nach derselben, nachdem wir sie inzwischen allerdings verbessert und abgeändert haben."

A. Guyard[1]) und Witz[2]) veröffentlichen ihre hochinteressanten Studien über die Anwendung von Vanadium bei der Erzeugung von Anilinschwarz in Pulver, bei dem Färben und Drucken. Guyard hatte nachgewiesen, dass mit Hilfe von 1 Theil Vanadium mit Leichtigkeit mehr wie 1000 Theile salzsaures Anilin bei Gegenwart der erforderlichen Menge chlorsauren Kali's in Schwarz übergeführt werden. Witz hat gefunden, dass diese Umwandlungsfähigkeit des Vanadiums eine ganz ausserordentlich grosse ist und dass $^1/_{135000}$ selbst $^1/_{270000}$ davon genügen, um beim Drucken in wenigen Tagen eine genügende Oxydation bei 25° zu erzielen.

Im Betrieb verwendet er 0,0012 g Vanadium per Liter einer Druckfarbe, welche etwa 80 g salzsaures Anilin enthält, somit $^1/_{66700}$ vom Gewicht dieses Salzes. Die für Schwarz anzuwendende Menge Vanadium variirt im allgemeinen im umgekehrten Verhältniss nach dem Gehalt der Druckfarbe an Anilin, der Temperatur und der Zeit, welche auf die Oxydation verwendet wird.

Das salzsaure Anilin wird leicht basisch gemacht durch Zusatz von $^1/_2$ bis 1 Cubikcentimeter Anilin oder einer gleichen Menge Ammoniak von 22° zu dem Liter Druckfarbe. Das Verhältniss zwischen salzsaurem Anilin und chlorsaurem Kali beträgt 1 : 0,417; Lauth hat ein nahezu gleiches Verhältniss 1 : 0,437 empfohlen.

Storck und Strobel[3]) haben die Beobachtung gemacht, dass die Rhodansalze durch die Sauerstoffverbindungen des Chlors in Persulfocyan übergeführt werden. Da nun diese Sauerstoffverbindungen die Anilinschwarzbildung bewirken, so kann man mit Rhodansalzen (50 g im Liter Gummiverdickung) Schwarz vollständig reserviren. Auf diese Weise kann man unter Schwarz Reserven jeder Farbe aufdrucken, indem man den Albumin- oder Tanninfarben 50—60 g Rhodansalz hinzufügt. Bei saueren Druckfarben leistet Rhodanblei gute Dienste.

M. Prudhomme[4]) hinterlegte 1879 ein versiegeltes Schriftstück bei der Société industrielle de Mulhouse, welches die Erzeugung unvergrünlicher Schwarz mit Mischungen von Anilin, Toluidin und Xylidin zum Gegenstand hat. D'Andiran und Wegelin erhielten ein Patent auf dieses Verfahren, welches der Erfinder ihnen abgetreten hatte[5]).

Schmidlin[6]) empfiehlt ein Anilinschwarz für Druck aus Anilinsalz, chlorsaurem Kali, unlöslichem Chromat und Eisensalz. Die An-

---

[1]) Antony Guyard (Hugo Tamm) Bulletin de la Société chimique de Paris XXV, 1876, S. 58.

[2]) Bulletin de la Société industrielle de Rouen, 1876, S. 310—334.

[3]) Wagner's Jahresbericht 1879, S. 1090; Berichte der österreichischen Gesellschaft zur Förderung der chemischen Industrie 1879, S. 10.

[4]) Société industrielle de Mulhouse, Sitzungsbericht vom 9. April 1890. — Bull. Soc. industr. de Mulhouse 1890, S. 320.

[5]) Engl. Patent 1879, No. 4123.

[6]) Engl. Patent No. 3101, 1879.

wendung unlöslicher Chromate speciell auch von Bleichromat ist, wie wir S. 33 gesehen haben, 1866 bereits Alfred Paraf durch Patent geschützt worden.

Sansone empfiehlt[1]) folgende Verhältnisse für das Schmidlin'sche Verfahren:

1000 g Wasser,
120—150 „ Stärke

werden gekocht und vor dem Abkühlen

200 g Anilinsalz,
200 „ Salmiak

beigemischt, kalt gerührt und

50 g Natriumchlorat

zugesetzt. Vor dem Drucke fügt man 200 g chromsaures Blei (Chromgelb in Teigform) zu. Drucken, 5 Minuten dämpfen, waschen und seifen. Nach Sansone kann diese Farbe noch etwas abgeschwächt werden; sie liefert im Verhältniss von 100 g Anilinsalz zu 1000 g Verdickung noch ein gutes Schwarz. Schmidlin hat in seiner ersten Vorschrift[2]), welche im übrigen der eben angegebenen entspricht, auf 800 Verdickung 100 Anilinsalz vorgeschlagen.

Glenck[3]) bemerkt, dass chlorsaurer Baryt und chlorsaures Natron und sogar Chlorsäure in Lösung in grossem Maassstabe im Zeugdruck an Stelle von schwerlöslichem chlorsauren Kali gebraucht werden. Chlorsaurer Baryt wird vornehmlich zu den Druckfarben mit Ferrocyankalium verwendet; zu Farben, welche Sulfate enthalten, darf es nicht gebraucht werden, weil das entstehende Baryumsulfat die Nuancen stumpf erscheinen lässt

Goppelsroeder[4]) erzeugt das Anilinschwarz durch Elektrolyse direct auf dem Gewebe.

Nach H. Schmid[5]) wird seit 1880—81 Anilinschwarz in einer Minute bei 90° in dem continuirlichen Oxydationsapparat von Mather und Platt zur Entwicklung gebracht. Schmidlin'sches Schwarz (S. 39), welches schwach sauer ist, eignet sich zu diesem Oxydationsverfahren besonders gut. Es giebt aber auch andere Schwarz, welche sich gleichfalls in diesem Apparat gut entwickeln, sie sind aus chlorsaurem Ammoniak und Anilinsalz oder chlorsaurem Anilin und einem Kupfersalz, oder aus Anilinsalz, chlorsauren Alkalien und Ferro- oder Ferricyansalzen zusammengesetzt. Anilinschwarz — auch das gewöhnliche Schwarz — wird jetzt fast allgemein nur im Mather, nicht in der Hänge entwickelt. Die Einführung dieser weit leistungsfähigeren Fabrikationsmethode wurde durch die Anwendung von basischem Anilinsalz sehr begünstigt.

---

[1]) Sansone, Der Zeugdruck, Berlin 1890, S. 193.

[2]) Deutsches Reichs-Patent No. 13428. Wagner's Jahresbericht 1881, S. 875.

[3]) Dingl. Polyt. Journal CCXL, S. 255. Wagner's Jahresbericht 1881, S. 874.

[4]) Dingl. Polyt. Journal CCXLV, S. 125. — Wagner's Jahresbericht 1882, S. 968.

[5]) Wagner's Jahresbericht 1882, S. 992.

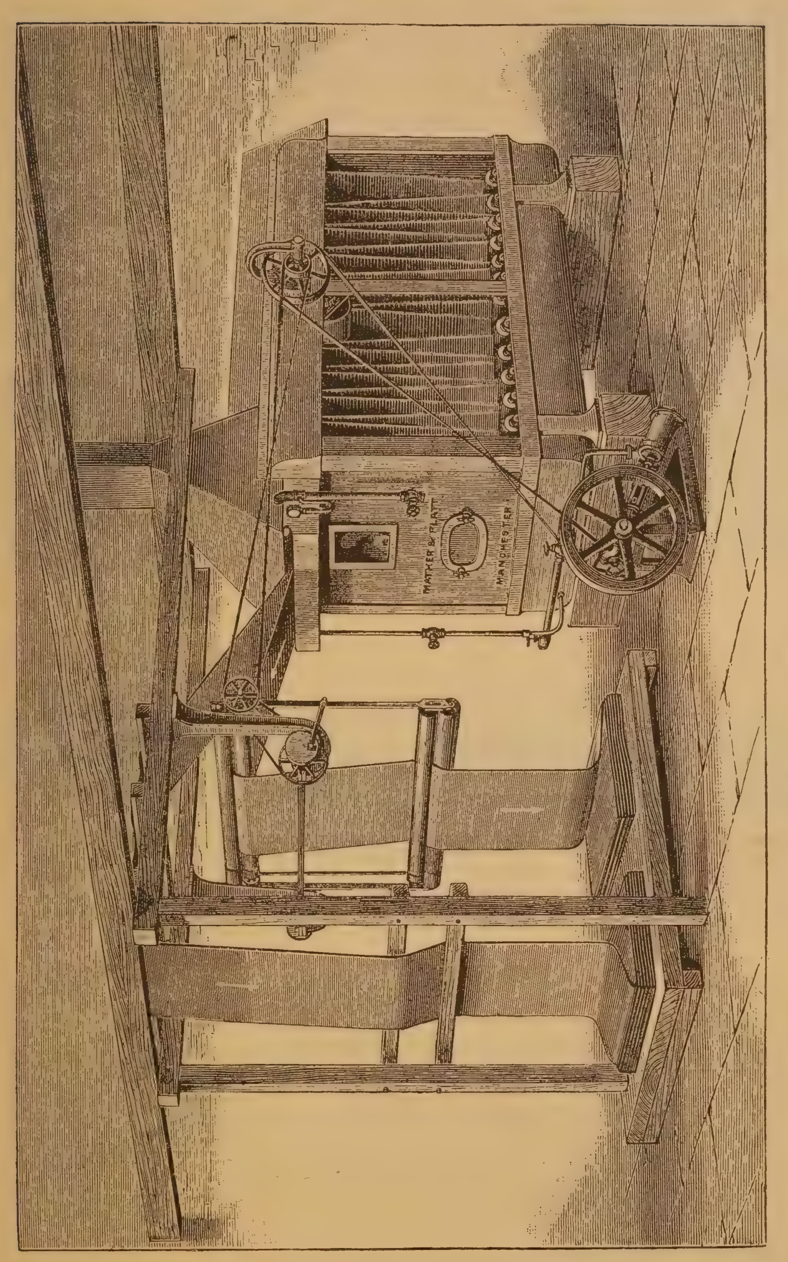


Fig. 1.

Die Firma Mather u. Platt in Manchester hat einen Schnelloxydir-Apparat (Aniline ageing and steaming chamber) construirt, welcher, wie soeben erwähnt, grosse Verbreitung gefunden hat und unter dem Namen „Mather-Platt“ allgemein bekannt ist. Die Einrichtung des Apparates ist

aus der beigegebenen Figur 1 ersichtlich. Die Kammer wird vermittelst eines durchlochten Rohrs, welches am Boden liegt, auf etwa 77° C. (74° Hygrometergrade) erwärmt. Die Stücke laufen über Kupferwalzen, welche von der kleinen Dampfmaschine gedreht werden, mit einer Geschwindigkeit von etwa 60 Meter in der Minute[1]).

Als Reserven unter Anilinschwarz können verwendet werden, ausser den schon S. 39 erwähnten Rhodansalzen Natriumhyposulfit (400 g im Liter) oder nach Horace Koechlin Pyrogallussäure (15—20 g im Liter), nach Witz Ferrocyankalium (100—120 g im Liter), Albumin, Catechu, essigsaures Natron, Kreide, Zinkstaub, nach Lauber Natriumaluminat und citronensaures Natron, Traubenzucker und Aetznatron. Witz[2]) giebt einer Mischung aus 300 g essigsaurem Natron und 300 g Natriumhyposulfit, verdickt mit einem Liter lichtgebrannter Stärke, den Vorzug. Meistens wird jetzt als Reserve einfach mit British gum verdicktes Aetznatron angewendet.

Nach Zuercher[3]) entwickelt sich Anilinschwarz schlecht oder gar nicht, wenn die Stücke nach dem Druck und vor der Oxydation kalter Zugluft ausgesetzt waren. Das Anilin scheint sich zu verflüchtigen. Das Schwarz entwickelt sich nur gut, wenn bei einer Temperatur von 25° oder darüber oxydirt wird. Kertész[4]) bemerkt hierzu: „In einer Düsseldorfer Fabrik hatte ich den Fall, dass eine Partie Waare aushilfsweise in einen schwach warmen Raum gehängt wurde, wo seitwärts ein zerbrochenes Fenster sich befand. In der Frühe waren die Stücke normal entwickelt, nur die Stellen, die direct dem Luftzug ausgesetzt waren, zeigten sich noch ganz grau, unentwickelt, und ein nachheriges Verhängen in dem relativ stark erhitzten Oxydationsraume brachte auch keine Besserung hervor."

Prud'homme hat eine sehr sinnreiche Aetzmethode für Anilinschwarz ausgearbeitet, welche er zuerst in der Fabrik von Prochoroff in Moskau angewendet und in einem bei der Société industrielle de Mulhouse hinterlegten versiegelten Schreiben beschrieben hat.

O. Krafft und D. Bühring haben das Prud'homme'sche Verfahren in Romen's Journal 1886, S. 226, veröffentlicht. Wir lassen die genaue Beschreibung folgen[5]):

Die gut gebleichte und aufgerollte Waare passirt, durch Kämme sorgfältig breit gehalten, die in einem mit drei Holzrollen versehenen hölzernen Troge befindliche Anilinschwarzfarbe von unten angegebener Zusammensetzung und wird hierauf von einem über dem Holztroge befindlichen Walzenpaare von mitgerissenem Farbüberschusse, der in den Trog zurück-

---

[1]) Vgl. auch Dr. E. Lauber, Handbuch des Zeugdrucks, Bd. I, S. 45. Am gleichen Orte finden sich auch Mittheilungen über andere Dampf- und Oxydationsapparate.

[2]) Wagner's Jahresbericht 1882, S. 993 und 995.

[3]) Bull. de Mulhouse 1885, S. 319. — Dingl. Polyt. Journal CCLVII, S. 162.

[4]) Kertész, Die Anilinfarbstoffe, Braunschweig 1888, S. 250.

[5]) Dr. Ed. Lauber, Handbuch des Zeugdrucks, Fabrikationsband S. 170.

fliesst, durch Ausquetschen befreit. Die eine dieser Walzen besteht aus Messing, die andere ist eine Gummiwalze. Beide können zweckmässiger Weise in das Gestell eines Druckstuhles eingelagert werden, was sich ohne besondere Schwierigkeiten überall wird ausführen lassen. Dass die Walzen sich beliebig genähert werden können, um die Waare nach Bedürfniss bald mehr bald weniger auszuquetschen, ist selbstverständlich. Das Walzenpaar verlassend wird die mit Farbe getränkte Waare direct durch einen Heissluft-Trockenstuhl geleitet. Das Endresultat sehr wesentlich beeinflussend ist die Temperatur im Trockenstuhl. Dieselbe muss so regulirt werden, dass die Waare gerade eben trocken den Trockenstuhl verlässt, sie hat dann eine hellgelbe Farbe mit einem leichten Stich in's Grüne. Der Drucker hat natürlich seine besondere Aufmerksamkeit darauf zu richten, dass die Waare im Trockenstuhl nicht stehen bleibt, er muss daher möglichst, ohne die Maschine anzuhalten, das Leitseil an das Ende des letzten Stückes anknüpfen. Oxydirt sich beim Stehenbleiben die Waare im Trockenstuhl und nimmt eine ausgesprochene grüne Färbung an, so erzielt man später kein gutes blendendes Weiss. Solche grün gewordene Stücke werden mit Mustern ohne Weiss bedruckt. Die mit Anilinschwarzfarbe getränkte trockene Waare wird jetzt wie gewöhnlich aufgebäumt und mit den unten angegebenen Aetzfarben bedruckt. Dass die Waare nach dem Bedrucken im Trockenstuhl scharf getrocknet werden muss, ist selbstverständlich. Hierauf passiren die bedruckten Stücke 1—2 Mal je nach der Temperatur und dem Gange der Maschine den Mather und Platt'schen Oxydirapparat, den sie zum Schlusse völlig dunkelgrün verlassen müssen. Nachdem alsdann die Waare breit durch ein 80° warmes Chrombad (pro Liter Wasser enthaltend 10 g saures chromsaures Kali, 5 g Solvay-Soda und 5 g Kochsalz) genommen, wird gewaschen, geseift, gewaschen und appretirt.

Die Anilinschwarzfarbe wird folgendermaassen bereitet:

1500	g	chlorsaures Kali, gelöst in
40000	„	Wasser und hinzugefügt
4000	„	Ferrocyankaliumlösung (28 : 100),
2600	„	Anilinsalz und
x	„	Anilinöl.

Das Anilinsalz muss neutral sein und ist daher die Grösse x Anilinöl je nach der Beschaffenheit des Anilinsalzes zu bestimmen.

Aetzweiss.

10000	g	gebrannte Stärke,
6000	„	Wasser,
16000	„	essigsaurer Kalk 16° kochen, dann kalt hinzufügen,
5000	„	essigsaures Natron,
5000	„	Natronlauge 20°.

Aetzgelb.

10000	g	Chromgelbteig,
600	„	Albuminwasser,

2000 g essigsaures Natron,
300 „ Natronlauge 20°.

Aetzroth.

16000 g Zinnober,
2000 „ Glycerin,
2000 „ Wasser,
2000 „ essigsaures Natron,
8000 „ Albuminwasser.

Aetzblau.

7000 g Ultramarin,
14000 „ Albuminwasser,
2000 „ essigsaures Natron.

Kertész[1]) theilte einige Verbesserungen des Prud'homme'schen Verfahrens mit. Man bereitet sich folgende Mischung:

3500 g chlorsaures Natron werden in 20 Liter Wasser gelöst,
5500 „ Anilinöl werden mit
6250 „ Salzsäure von 19½° B. und 10 Liter Wasser vermischt,

wenn Beides erkaltet,

12 Liter Ferrocyanammonium (Darstellung s. S. 50)

zugegeben und das Ganze auf 63 Liter ergänzt.

Mit obiger Farbe wird auf der Foulardmaschine geklotzt und entweder am Spannrahmen oder in der Hänge getrocknet. Das Arbeiten mit dieser Mischung erleichtert das Aetzen insofern, dass die foulardirte Waare keine solche Neigung hat, sich so rasch zu oxydiren, als die nach der Prud'homme'schen Vorschrift (vgl. S. 43) foulardirte, so dass sie selbst auf einem mit Stoff umwickelten Tambour ungehindert getrocknet werden kann. Wünschenswerth ist es nichtsdestoweniger, dass die jeweiligen Stücke nach 24 Stunden fertiggestellt seien.

Nach dem Trocknen wird die alkalische Aetze aufgedruckt und nach dem Trocknen auf dem Mather-Platt mit einmaliger Passage gedämpft. Darauf wird die Waare, ohne zu chromiren, das erste Mal bei 40° und ein zweites Mal bei 25° R. gewaschen; fertig. —

Beim Waschen nehme man am besten Waschmaschinen, die keine oder nur sehr leichte Pressionswalzen haben; das Weiss erhält sich in diesem Falle reiner, denn besonders beim ersten Waschen schmutzt das Schwarz noch ab und überträgt sich dann, wenn auch nur in minimalem Maasse, durch die Pressionswalzen auf's Weisse.

Als Weisssätze empfiehlt Kertész:

3000 g essigsaures Natron,
2000 „ Solvay-Soda werden in
4000 „ Weizenstärke-Verdickung (dick) gelöst

und nach dem Erkalten

250 ccm Natriumbisulfit 38° B. zugegeben.

Wird die Farbe nach einiger Zeit zu dünn, so lasse man pulverisirten

---

[1]) Färber-Zeitung 1890/91, S. 6.

Gummi arabicum einrühren. Bezüglich der *farbigen* Aetzen bemerkt *Kertész* noch, dass alle Albuminfarben, welchen etwas Soda zugegeben wird, gut ätzen und dass auch Anilinfarben nach ihrer jeweiligen Anwendungsweise Benutzung finden können.

Von *C. A. Preibisch* in Reichenau bei Zittau ist ein Apparat zur continuirlichen und gleichmässigen Oxydation von Anilinschwarz construirt worden [1]). Derselbe hat im In- und Ausland sehr rasch allgemeine Anerkennung gefunden; aus diesem Grunde möge eine ausführliche Beschreibung und Skizze des Apparats, welche wir der Patentschrift entnehmen, hier folgen. Der Apparat wird noch heute in seiner ursprünglichen Gestalt (vgl. Fig. 2) construirt, nur die in der Zeichnung befindlichen Windräder G sind als entbehrlich in Wegfall gekommen, weil durch deren Weglassung die Möglichkeit gegeben wurde, noch einige Walzen einzuschalten und auf diese Weise einen längeren Weg für die durchpassirende Waare zu erzielen [2]).

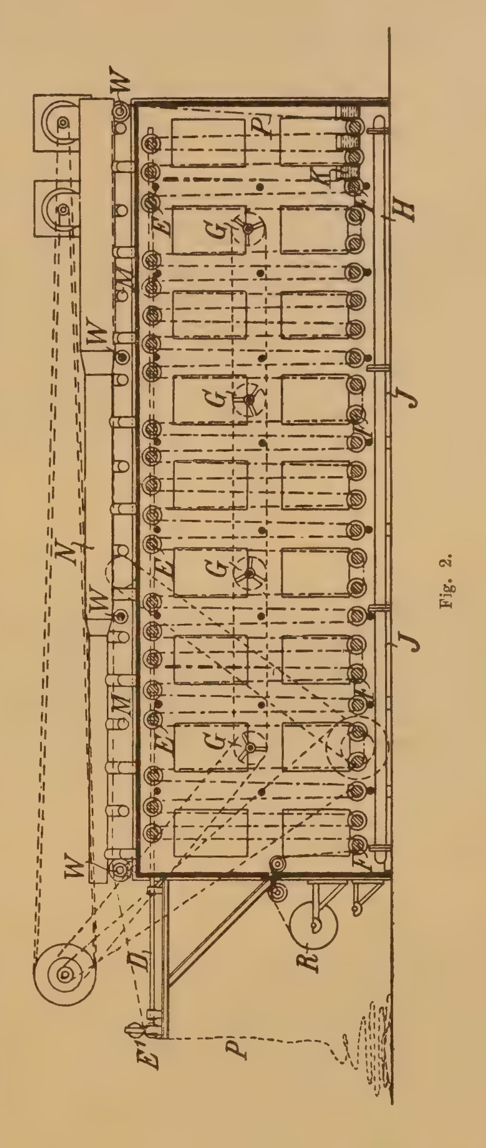


Fig. 2.

Der Trocken- und Oxydationsprocess findet in einem langen Kasten statt, durch welchen das getränkte Gewebe in durchweg gleichmässig gespanntem Zustande und auf langem, vertical auf- und absteigendem Wege automatisch hindurchgeführt wird. Das Innere des Apparates wird durch ein Heizrohrsystem auf einer bestimmten Temperatur (etwa 44 bis 50 ° C.) erhalten, und die sich entwickelnden Dämpfe und Gase werden auf

---

[1]) C. A. Preibisch, Oxydationsapparat zur Erzeugung von Anilinschwarz auf baumwollenen, halbwollenen und halbseidenen Geweben, D. R.-P. Nr. 32 079 vom 17. Sept. 1879 ab.

[2]) Privatmittheilung des Herrn C. A. Preibisch.

der ganzen Länge des Kastens gleichmässig abgesaugt. Das Trocknen und Oxydiren findet in dem vorderen Theile des Apparates statt, und strömt hierzu beständig frische Luft von etwa 25° C. von unten in diesen Theil des Kastens bezw. zwischen den Gewebezug ein. Sobald die so getrocknete und oxydirte Waare in den hinteren, vollständig geschlossenen Theil des Apparates gelangt, beginnt sie sich zu färben. Am Ende des Kastens befinden sich zwischen dem Gewebezuge einige Behälter mit Wasser, dessen Verdunstung der oxydirten Waare die Feuchtigkeit zuführt, welche für den guten Ausfall des Schwarz erforderlich ist. Die Waare verlässt alsdann den Kasten, wird über denselben hinweg nach vorn bis vor den Kasten geführt und dort abgelegt.

Der Apparat (Fig. 2 u. 3) besteht aus einem eisernen Gestell, welches mit einer Holzwandung ausgekleidet ist, die an den Längsseiten abwechselnd mit Fenstern und Thüren versehen ist, damit man den Verlauf des Processes beobachten und überall zu der Waare gelangen kann. Auf dem Boden befindet sich ein Heizrohrsystem H. Dicht über demselben ist eine Reihe loser Haspel F und unmittelbar unter der Decke, um den Haspeldurchmesser zu ersteren versetzt, eine zweite Gruppe von Haspeln E gelagert, welche letzteren auf ihren Wellen an dem einen Ende ausserhalb des Kastens durchweg gleich grosse konische Zahnräder tragen, die durch eine mit entsprechend angeordneten, ebenfalls an sich gleich grossen, konischen versehenen Räder rotirende Welle D in ganz gleichmässige Umdrehung versetzt werden.

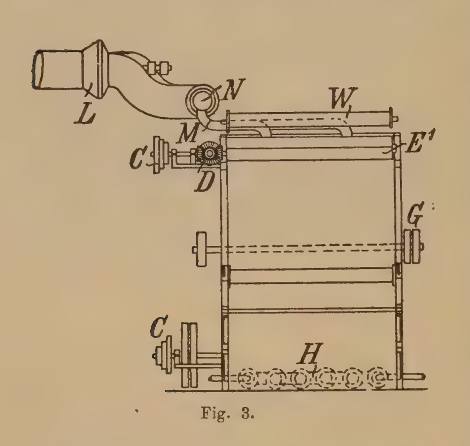


Fig. 3.

Das mit der Farbmasse durchtränkte Gewebe P ist auf einen Haspel R aufgerollt, welcher am vorderen Ende des Kastens in entsprechenden Stützen ruht. Durch einen in der Stirnwand des Kastens befindlichen Schlitz wird das Gewebe in den Kasten eingeführt und abwechselnd über die losen unteren und festen oberen Haspel gezogen. Infolge der gleichmässigen Rotation sämmtlicher oberen Haspel E geht die Waare in ganz gleichmässigem Gange und in durchweg gleich gespanntem Zustande über die Haspel auf und ab und wird auch durch die von der Welle D mitgetriebene Zugwalze E' in dem gleichen Maasse aus der Maschine herausgezogen.

Im Innern des Apparates wird durch das Heizrohrsystem eine Temperatur von 44 bis 50° C. innegehalten. Damit das Trocknen der Waare bei dieser verhältnissmässig niedrigen Temperatur möglichst rasch von

statten geht, steht das Innere des Apparates mit zwei Exhaustoren L in Verbindung, welche die Luft beständig absaugen. Das Nachströmen frischer Luft findet durch die Oeffnungen J statt, welche im vorderen Theile des Apparates am Boden angebracht sind. Die in der Zeichnung angegebenen Windräder G, welche, wie bereits früher erwähnt, nicht mehr angebracht werden, hatten den Zweck, die nachströmende Luft möglichst gleichmässig zu vertheilen und direct an das Gewebe anzufächeln.

Um die chlorhaltigen Gase, welche sich während des Trocknens und der Oxydation entwickeln und welche das Gewebe angreifen, wenn sie längere Zeit auf dasselbe einwirken, möglichst rasch aus dem Innern des Apparates zu entfernen, sind von dem gemeinsamen Hauptsaugrohr N der beiden Exhaustoren L zahlreiche Zweigrohre M abgezweigt und diese gleichmässig über die ganze Länge des Kastens vertheilt. Auf diese Weise werden die gebildeten chlorhaltigen Gase auf dem nächsten Wege aus dem Innern des Apparates entfernt. —

Um den Apparat mit gleich gutem Erfolge sowohl für dickere als auch leichtere Waare benutzen zu können, ist ein Vorgelege C mit Stufenscheiben angebracht, so dass der Gang des Gewebes entsprechend verlangsamt bezw. beschleunigt werden kann. Da die Breite des Apparates für doppelt liegende Waare bemessen ist, so können zwei schmale Stücke nebeneinander durchgenommen werden.

Die Figuren 4, 5 und 6 veranschaulichen einen Apparat, welcher von Emil Remy, Mitinhaber der Firma J. Heilmann & Cie. in Mülhausen, erfunden worden ist. Die Patente für alle Länder erwarb die Maschinenfabrik von Emil Welter in Mülhausen. Die wesentliche Neuerung der Maschine besteht der Patentbeschreibung (D. R. P. 52 499) zufolge in Einrichtungen, durch welche der in die Maschine eintretende Stoff selbstthätig in Falten gehängt wird, so dass er der Einwirkung von Gasen, Dämpfen oder heisser Luft etc. während seines Durchgangs durch die Maschine grosse Flächen darbietet. Je vier der vorhandenen acht Kettenräder R liegen in einer Verticalebene und sind durch eine endlose Kette verbunden. An den Kettengliedern sind in geeigneten Abständen von einander kurze Arme A (vgl. Fig. 5) drehbar angeordnet und je zwei solcher Arme, die in correspondirender Lage zu einander an den beiden Ketten P P angebracht sind, durch Stangen oder Walzen B (vgl. Querschnitt Fig. 6) mit einander verbunden. Die beiden Arme A mit zwischenliegender Stange B werden nun beim Umlauf der Ketten an der Eintrittseite der Maschine und vor Eintritt des Stoffes in letztere nach unten, d. h. dem Kettenlauf entgegenhängen.

An geeigneter Stelle, und zwar da, wo der Stoff durch angetriebene Zuführungswalzen D D in die Maschine eingeführt wird, ist ein oder sind mehrere Drehkreuze C angebracht, welche eine Umlaufsbewegung machen können, die schneller ist als die Fortbewegung der Ketten.

Tritt nun der Stoff in verticaler, nach unten gehender Richtung zwischen den Ketten P in die Maschine ein, so werden die umlaufenden

Drehkreuze C die nächste mit der Kette kommende Stange B mit ihren beiden Armen A heben und in die entgegengesetzte Richtung drehen bezw. nach vorwärts kippen, so dass nunmehr die Arme in Richtung des Kettenlaufes stehen; bei diesem Aushub ist die Stange B unter den einlaufenden Stoff gekommen, der nunmehr bei seinem weiteren Abwärtsgang als Falte nach unten läuft, bis das Drehkreuz C die nächste Stange hebt und dieselbe unter den Stoff bringt, so dass sich eine zweite Falte bildet. Da die endlosen Ketten stets vorwärts gehen, das Drehkrenz C aber nach dem Umkippen in seiner Bewegung gehemmt ist, so entsteht dadurch ein entsprechender Zeitraum und Zwischenraum zur selbstthätigen Bildung der Falten hinter einander. Die Länge dieser Falten ist regulirbar.

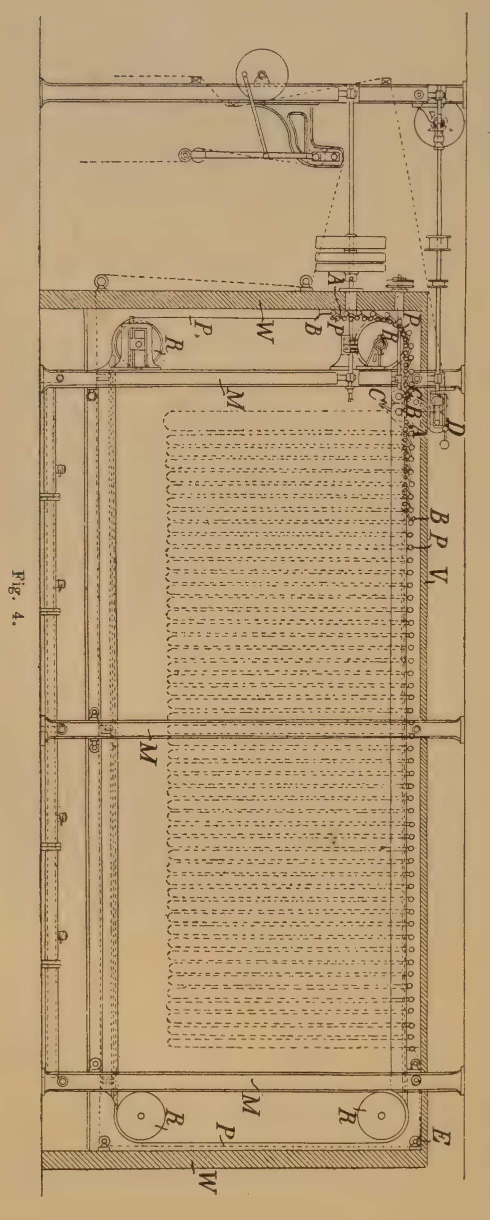
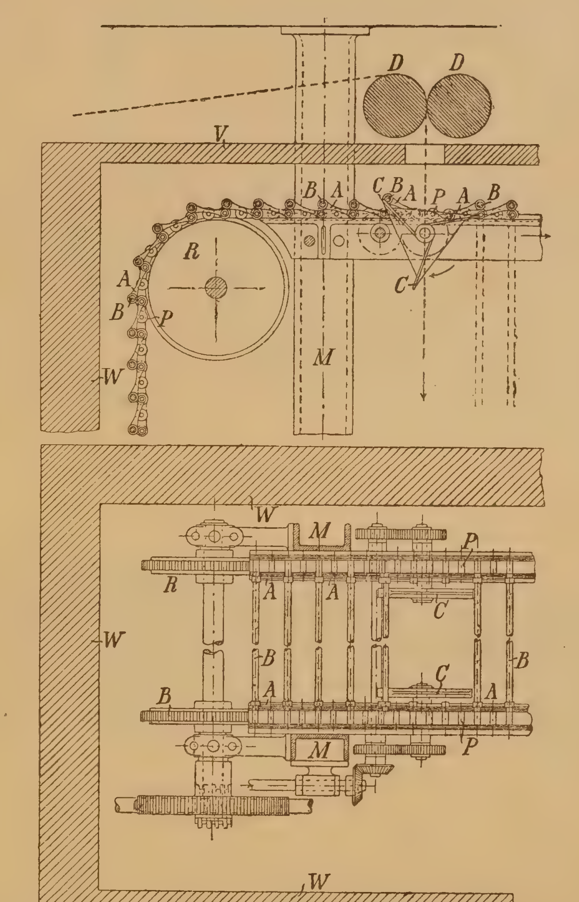


Fig. 4.

Dieser Vorgang des aufeinander folgenden Vorwärtskippens der Stangen B wiederholt sich fortwährend, so dass der Stoff den gesammten Raum in langen, tiefhängenden Falten mit den Ketten P durchläuft, bis am entgegengesetzten oberen Ende der Stoff, über Leitwalzen E geführt, entweder direct aus der Maschine heraustritt oder nach unten und unter dem Kettentrieb zurück nach der Anfangsseite geführt wird, wo er die Maschine verlässt. Der letztere Weg wird vorgezogen, weil hierbei der Stoff nochmals während des ganzen Laufes in der Maschine den Einwirkungen des Gases, des Dampfes oder der heissen Luft unterliegt. Der Antrieb der einzelnen

Organe ist aus der Zeichnung zu ersehen und bedarf keiner besonderen Erläuterung.

Der Apparat bietet den grossen Vortheil, dass keine Wassertropfen sich in ihm bilden können, weil die endlose Kette bezw. deren Stangen, welche die Waare selbstthätig aufnehmen, immer im Apparate bleiben bezw. dessen Temperatur stets behalten, das Verhältniss zwischen Wärme und Feuchtigkeit sich darin leicht reguliren lässt und der Apparat zur Bedienung das denkbar geringste Personal erfordert.



Figg. 5 u. 6.

Die Maschine kann mit Abzugsöffnungen versehen sein und mit Ventilations- oder Exhaustoranlagen verbunden werden, um feuchte Dünste etc. abzuziehen oder auszutreiben.

A. Kertész[1]) hat durch zahlreiche Versuche festgestellt, dass zur Bildung von unvergrünlichem Dampfanilinschwarz neben genügender Oxydation in erster Linie die Abwesenheit von freier Mineralsäure erforderlich ist. Die bisher geltende Theorie[2]), dass sich Dampfanilinschwarz nur durch höhere Oxydation bilde, ist somit nur zum Theil richtig. Die Wirkung der Ferrocyanalkalien bei der Erzeugung von unvergrünlichem Dampfschwarz beruht darauf, dass dieselben die Mineralsäuren unter Bildung von Ferrocyananilin

[1]) Chemiker-Zeitung 1890, S. 12. Färber-Zeitung 1889/90, S. 213.

[2]) Vgl. Kapitel II, S. 23.

neutralisiren. Wenn unter solchen Verhältnissen — bei Ausschluss freier Mineralsäure — Oxydation eintritt, entsteht unvergrünliches Schwarz Kertész lässt die Frage offen, ob die Ferrocyanalkalien nicht auch dadurch zu der Bildung von unvergrünlichem Schwarz beitragen, dass dieselben bei dem Dämpfen Berlinerblau geben, welches mit dem Anilinschwarz eine metallorganische Verbindung eingeht.

Zum Beweise seiner Ansicht führt Kertész die Resultate verschiedener Versuche an. Baumwollstoff wurde mit normalem Vanadium-Hängeschwarz foulardirt, getrocknet und gedämpft. Das Schwarz erwies sich als vergrünlich. Wird aber zu der gleichen Mischung eine gewisse Menge Ferrocyanammonium gegeben und auf die gleiche Concentration gebracht, dann foulardirt und gedämpft, so ist das Schwarz unvergrünlich. Wird zu der letzteren Mischung Salzsäure im Ueberschuss hinzugefügt, ohne dass die obige Concentration überschritten wird, so entsteht wieder vergrünliches Schwarz.

Baumwollstoff wurde mit gewöhnlichem Hängeschwarz [1]) foulardirt und gedämpft im Mather-Platt oder im Dampfkasten. Das Schwarz war vergrünlich. Auch ein mit chlorsaurem Anilin und weinsaurem Anilin bereitetes Hängeschwarz, welches gedämpft wurde, erwies sich als vergrünlich. Die seitherige Zugabe der theueren Weinsäure zu Dampfanilinschwarz behufs Bildung von chlorsaurem Anilin, ist nach Kertész ohne Vortheil, da dem chlorsauren Anilin als solchem kein Einfluss auf die Bildung von unvergrünlichem Schwarz zukommt. Wenn in dem angegebenen Ansatze für Hängeschwarz anstatt des chlorsauren Natrons eine entsprechende Menge von chlorsaurem Ammoniak [2]) angewendet wird, erhält man gleichfalls vergrünliches Schwarz.

Kertész erhielt sehr gutes unvergrünliches Schwarz nach der unten angegebenen Vorschrift, indem er 7 Liter 630 ccm Ferrocyanammoniumlösung hinzufügte.

Die Ferrocyanammoniumlösung wird bereitet durch Auflösen von 18 kg Ferrocyankalium in 32 Liter Wasser und von 9 kg schwefelsaurem Ammoniak in 13 kg Wasser. Beide Lösungen werden gemischt, das schwefelsaure Kalium lässt man auskrystallisiren und verwendet das Klare. 1 Liter davon ist gleichwerthig mit 340 g Ferrocyankalium.

Eine Mischung in dieser Zusammensetzung mit entsprechender Verdickung giebt auch als Druckfarbe sehr gute Resultate; es entsteht ein sattes Schwarz, welches vollkommen unvergrünlich ist und die längste Zeit ge-

---

[1]) 2600 g Anilinöl werden mit 2900 g Salzsäure von $19^1/_2{}^0$ B. gemischt, dann 1500 g chlorsaures Natron in entsprechender Menge Wasser gelöst und 300 g Anilinöl zugefügt. Das Ganze wird auf $31^1/_2$ Liter ergänzt und mit 60 ccm Vanadiumlösung versetzt. Die Salzsäure kann bis auf 2500 g reducirt werden, ohne dass die Intensität des Schwarz beeinträchtigt wird, mit 1800 g Salzsäure wird aber nur ein mattes Schwarz erzielt.

[2]) Nach Rosenstiehl's Vorschlag, Monit. scient. 1866, S. 361.

dämpft werden kann, ohne dass die Faser im mindesten angegriffen wird. Versuche mit äquivalenten Mengen Ferricyanalkalien ergaben analoge Resultate, die Nüance fiel noch etwas satter aus; die gleiche Nüance lässt sich aber auch mit Ferrocyanalkalien durch eine geringe Erhöhung der Menge des Oxydationsmittels, des chlorsauren Natrons, erreichen.

Die Ueberlegenheit des Anilinschwarz mit Ferrocyankalium über jedes andere Anilinschwarz liegt darin, dass die Neutralisation der Salzsäure bis zum Endpunkte getrieben werden kann, weil die Bildung des Schwarz hier auch ohne freiwerdende Salzsäure erfolgt.

KAPITEL IV.

Anwendung von Anilinschwarz in der Färberei.

Die Methoden Lightfoot's zur Erzeugung von Anilinschwarz, welche S. 28 besprochen worden sind, erlangten vornehmlich für den Zeugdruck Bedeutung, doch hat der Erfinder bereits ihre Anwendbarkeit zum Färben der Gewebe und Gespinnste hervorgehoben. Mit unwesentlichen Abänderungen wird noch heute sein Verfahren in vielen Fabriken zum Glattfärben befolgt.

Das erste Patent, welches sich unmittelbar auf die Färberei bezog, ist das Boboeuf's[1]), betreffend „die Darstellung und Anwendung von Farbstoffen, welche geeignet sind, schwarze und blaue Farbstoffe wie Indigo und andere zu ersetzen.“ Die Abfassung der Patentbeschreibung und die theoretischen Bemerkungen des Verfassers lassen erkennen, dass derselbe zwar kein wissenschaftlich gebildeter Chemiker war, Thatsachen aber so sorgfältig und scharf zu beobachten verstand, dass man nur nöthig hat, seine Angaben genau zu befolgen, um in vortrefflicher Weise Anilinschwarz färben zu können. Wenn Boboeuf's Vorschriften im Jahre 1865 keine Erfolge erzielten, so lag dies somit nur daran, dass Anilin und Kaliumbichromat in der damaligen Zeit zu theuer waren. Anilinschwarz hat ja bekanntlich zu concurriren mit Blauholzschwarz, welches zu äusserst niedrigem Preise hergestellt werden kann. Die wichtigsten Angaben des Boboeuf'schen Patents, welches für die Entwicklung der Anilinschwarz-Färberei eine hohe Bedeutung erlangt hat, mögen hier Platz finden.

Boboeuf lässt Kaliumbichromat auf Anilinsalze, und zwar auf die gewöhnlichen normalen und auf saure Salze einwirken. (Die „sauren Salze“ sind nichts anderes als die in einem Ueberschuss der Säure gelösten normalen Salze.) Im letzteren Falle erhielt er Farbstoffe, von denen er annimmt, dass sie durch „doppelte Umsetzung“ gebildet seien. In Wirklichkeit entstehen dieselben nur durch die oxydirende Wirkung der Chromsäure (welche ihrerseits der freien Säure des Anilinsalzes ihre Entstehung verdankt) auf das Anilin; die doppelte Umsetzung hat somit schon vorher stattgefunden.

---

[1]) Französ. Patent Nr. 68 079 vom 15. Juli 1865.

Sobald gewöhnliches neutrales salzsaures Anilin und Kaliumbichromat angewendet werden, entsteht nur eine braune Färbung, aber kein Niederschlag. Wenn sich ein solcher auch nachträglich bildet, so ist er doch ungeeignet zu der Verwendung in der Färberei. (Bei dem Mischen hinreichend gesättigter Lösungen von normalem salzsauren Anilin und Kaliumbichromat scheidet sich ein Niederschlag von Anilinbichromat ab.) Wenn unter sonst gleichen Bedingungen Kaliummonochromat angewendet wird, entsteht ein gelblicher öliger Niederschlag, welcher ebensowenig als Farbstoff brauchbar ist. (Ein Gemisch von Anilinbichromat mit freiem Anilin.)

In der Patentbeschreibung heisst es wörtlich: „Wenn man aber nicht in dieser Weise verfährt, sondern zunächst das Anilinsalz mit Säure versetzt und diese Lösung in die Lösung von Kaliummono- oder Bichromat eingiesst, so scheidet sich ein Niederschlag von dunkelblauer oder dunkelgrüner etc. Farbe ab, welcher tiefschwarz erscheint, wenn die Salzsäure oder die Chromate in mehr oder weniger grossen Mengenverhältnissen oder wenn von dem einen Salze mehr wie von dem anderen verwendet wurde, oder wenn man mehr oder weniger Säure oder Anilinsalz hinzugefügt hat." Ferner: „Sowie es sich darum handelt, zu färben, wird es genügen, die Gewebe (Seide, Wolle oder andere animalische Textilfasern, Baumwolle, Leinen, Hanf oder andere vegetabilische oder holzige Fasern) durch eine Lösung des Salzes oder der Salze hindurchzunehmen, mit welchen die Anilinsalze Niederschläge bilden oder Farben erzeugen können. Die Stoffe oder Gewebe passiren beispielsweise durch Kaliummono- oder Bichromat etc. (damit die Gewebe nicht angegriffen werden, wählt man die Concentration, welche von dem Färber als geeignetste erprobt ist, und befolgt im übrigen vor dem Eingehen in das zweite Bad die üblichen Vorschriften), hierauf kommen sie in die Anilinlösung. Man könnte auch umgekehrt verfahren, wenn man es für nützlich oder nothwendig erachten sollte. In diesem Falle kämen demnach die Gewebe zuerst in salzsaures Anilin und dann in Kaliummono- oder Bichromat." — —

„Die Monochromate und besonders die Bichromate der Alkalien erzeugen, wenn sie nicht im Ueberschuss verwendet werden, mit salzsaurem Anilin blaue Farben, welche nach dem Spülen mit Wasser das Aussehen eines sehr schönen Schwarz besitzen (und dieses vortheilhaft ersetzen können); dagegen bilden diese Chromate, wenn sie zu grossen Mengen gebraucht werden, dunkelgrüne Niederschläge."

Boboeuf bespricht auch die Niederschläge, welche mit verschiedenen anderen Anilinsalzen, mit oxalsaurem, arsensaurem, mit ferro- und ferricyanwasserstoffsaurem Anilin erhalten werden, und fährt dann fort: „Es erscheint nach diesen Auseinandersetzungen begreiflich, dass man in gleicher Weise Gewebe färben oder Niederschläge erhalten kann, indem man die Lösung eines neutralen oder gewöhnlichen Anilinsalzes zu der Lösung eines Salzes (z. B. eines Chromats oder Bichromats), welches das Anilinsalz nicht ausfällen würde, giesst, sodann mit angesäuertem Wasser

spült oder auch die Säure zu den gemischten Lösungen hinzufügt."

Mit anderen Worten, man kann entweder zunächst durch Anilinbichromat passiren und nachher in einem Säurebad das Anilin oxydiren oder man kann direct in einem Bade mit Anilinsalz, Bichromat und einem Ueberschuss von Säure färben, d. h. so wie es heute noch üblich ist.

Nach Boboeuf's Angaben ist es den Färbern Nordfrankreichs (Lille, Tourcoing, Roubaix etc.) gelungen, das folgende ebenso einfache wie billige Färbeverfahren auszuarbeiten; dasselbe wurde uns in entgegenkommender Weise von einem dortigen Industriellen mitgetheilt. Angewendet werden zwei getrennte Lösungen.

Lösung 1 besteht aus:

6 kg Anilin, gelöst in
9 „ Salzsäure,
12 „ Schwefelsäure,
200 Liter Wasser.

Lösung 2 besteht aus:

12 kg Natriumbichromat in
200 Liter Wasser.

In eine kleine Steingutschale kommen je 2 Liter von Lösung 1 und 2, hierin wird 1 kg Baumwolle rasch umgezogen. Das Schwarz entwickelt sich in 1 bis 2 Minuten; es hat ein bronzeartiges Aussehen. In gleicher Weise wird die ganze Partie, welche gefärbt werden soll, ein Kilo nach dem andern durchgenommen, dann wird abgewunden und 20 Minuten lang bei 1/4 Atmosphäre gedämpft. Durch diese Nachbehandlung entsteht aus dem Bronzeschwarz ein Kohlschwarz, welches technisch unvergrünlich ist. Es wird noch gespült und geseift. Nach dieser Vorschrift wird in den Färbereien Nordfrankreichs allgemein gearbeitet.

Indem die Färber das nachträgliche Dämpfen einführten, machten sie sich die Beobachtungen verschiedener Forscher, unter anderem auch diejenigen von G. Witz[1]) (1874) zu Nutzen, dass nämlich ein bei höherer Temperatur oxydirtes Schwarz der Einwirkung vergrünender Agentien weit besser widersteht, wie ein bei niedriger Temperatur gebildetes Schwarz.

Wenige Wochen nach Boboeuf nahm Alland[2]) ein analoges französisches Patent zum Färben mit Anilinschwarz. Die Faser wird zunächst in einer Lösung von Kaliumbichromat, hierauf in einem anderen Bade, welches Kochsalz und stark saures salzsaures Anilin enthält, umgezogen. Indem der Textilstoff einige Male durch diese Bäder genommen wird, erzielt man ein immer dunkleres Schwarz. Der schwarze Bodensatz, welcher sich in dem Färbebad bildet, kann nach dem Filtriren als schwarze Körperfarbe zum Zeugdruck verwendet werden. (Dürfte wohl niemals in der Praxis stattgefunden haben.)

---

[1]) Bulletin de la Société industrielle de Rouen 1874, S. 172—175.
[2]) Französ. Patent Nr. 68 230 vom 5. August 1865.

Alfred Paraf[1]) erhielt ein französisches Patent auf die Anwendung von chromsaurem Chromoxyd (braunes Chromsuperoxyd) zur Erzeugung von Anilinschwarz in Zeugdruck und Färberei. In der Patentbeschreibung finden sich folgende bemerkenswerthe Stellen:

„Ich behandle zunächst die Textilfaser in einem löslichen Chromsalz, z. B. in Chromchlorid, dann nehme ich, ohne zu waschen, durch eine neutrale Lösung von Kalium oder Natriummonochromat und wasche hierauf etc. Auf diese Weise schlage ich in der Faser unlösliches braunes Chromsuperoxyd nieder, nunmehr färbe ich in einer Anilinsalzlösung, welche $2^1/_2$ Procent eines chlorsauren Salzes enthält, winde aus und lasse oxydiren; im übrigen behandle ich dann die Färbungen wie Dampfschwarz."

Zum Schlusse fasst Paraf seine Patentansprüche in folgender Weise zusammen:

„1) Anwendung von Chromsäure, um bei dem Drucken in einer Operation zu oxydiren (unter den in der Patentschrift angegebenen Bedingungen), wobei ich unlösliche oder nur theilweise lösliche Chromsalze benutze, welche im Stande sind, Chromsäure in Freiheit zu setzen unter den in der Patentschrift angegebenen Bedingungen, beispielsweise braunes Chromsuperoxyd, chromsaures Chromoxyd, chromsaures Eisenoxyd, basisch chromsaures Blei, oder die löslicheren Salze, chromsaures Chromoxyd-Mangan, chromsaures Mangan etc.

2) Die Erzeugung von Schwarz aus Anilin oder seinen Homologen.

3) Die Darstellung aller Farben, welche im Zeugdruck durch Oxydation mit Chromsäure erhalten werden und welche man bisher in zwei Operationen herstellen musste.

4) Als Beizen für rothe, blaue oder andere Krappfarben, sowohl für sich, wie in Mischung mit einem chlorsauren Salz."

Am 8. November 1865 nahm Paraf-Javal ein französisches Patent Nr. 69 254, betreffend „Verfahren, die Eigenschaften gewisser Körper so zu verwerthen, dass man neue Resultate oder auch bekannte Resultate auf eine vortheilhaftere Weise erzielt."

Paraf-Javal hatte die Wahrnehmung gemacht, dass viele Körper, z. B. Chromsäure, Anilin oder Toluidin, zu rasch auf einander einwirken, wodurch eine vortheilhafte Anwendung ausgeschlossen ist. Bei dem Färben erzielt er die bestmögliche Ausnützung, indem er die Bäder, welche Chromsäure und die farberzeugende Substanz, z. B. Anilin enthält, stark verdünnt und das Färben so lange wiederholt, als zur Erzielung des gewünschten Farbtons erforderlich ist, oder auch indem er die Färbebäder so weit als möglich neutralisirt und dann eine Säurepassage folgen lässt; oder indem er so stark abkühlt, dass die Reaction verhindert wird. In diesem letzterwähnten Falle färbt sich das Gewebe unverzüglich, sowie es aus dem Bade herauskommt.

Die grauen und schwarzen Farben, welche durch Einwirkung von Chromsäure auf Anilin erhalten werden, sind — nach Paraf — verschie-

---

[1]) Französ. Patent Nr. 71 692 vom 24. Mai 1866.

den von den nach anderen bekannten Verfahren dargestellten, sie vergrünen nicht durch Säuren und sind unlöslich in flüchtigen oder verseifbaren Oelen, in Phenol und in Anilin.

Dieses Verfahren stimmt im Princip mit dem von Boboeuf überein, doch zeichnet es sich durch bestimmte Unterschiede aus: Boboeuf spricht von einer augenblicklichen Entstehung des Schwarz in einem Bade, welches er zweifelsohne concentrirt angewendet hat, während Paraf-Javal das Bad, welches die zur Erzeugung des Schwarz erforderlichen Stoffe enthält, verdünnt und die Farbe langsam zur Entwicklung bringt. Im Jahre 1866 giebt Paraf-Javal aber auch die Anwendung des Einbad-Verfahrens genau mit denselben Stoffen an, welches Grawitz neun Jahre später als seine Erfindung beansprucht.

Wenn man das Bad Paraf-Javal gegen Ende der Operation erwärmt — der Vortheil des Erwärmens ist aber seit 1874 bekannt — so ergiebt sich das genau gleiche Verfahren, welches S. Grawitz im Jahre 1877 patentirt wurde, wovon später noch die Rede sein wird.

Lightfoot hatte erkannt, dass Anilinschwarz sich schlecht auf der Wollfaser entwickelt, weil dieselbe reducirend wirkt; er liess die Wolle deswegen zunächst eine Oxydation mit unterchloriger Säure durchmachen, indem er sie 20—30 Minuten bei 38° C. in einer Mischung von 1 kg 300 g Chlorkalklösung, 180 g Salzsäure und 60 Liter Wasser behandelte. Die Gewebe werden sodann nach dem Lightfoot'schen Verfahren gefärbt oder nach dem Lauth'schen mit Schwefelkupfer bedruckt oder geklotzt.

Higgin[1]) empfiehlt in demselben Jahre, die Gewebe mit unlöslichem Chromat, z. B. mit chromsaurem Kupfer, zu präpariren und dann ein Anilinsalz aufzudrucken bezw. zu klotzen, wenn es sich um Uniwaare handelt. Die Bildung des chromsauren Kupferoxyds kann durch doppelte Umsetzung von neutralem chromsauren Kali oder Natron oder auch auf die Weise bewerkstelligt werden, dass man chromsaures Kupferoxyd in Ammoniak löst, die Faser damit imprägnirt und das Ammoniak sodann durch Trocknen bei einer gewissen Wärme verflüchtigt.

Carvès und Thirault[2]) erhielten ein Patent „auf die Anwendung zum Färben und Drucken verschiedener in kochendem Wasser löslicher grauen Farben, welche echt und gegen Säuren und Seife und direct aus Anilin und seinen Homologen erhalten werden"; sie werden mit dem allgemeinen Namen „Mureïne" bezeichnet und dargestellt durch die Einwirkung von Kaliumbichromat, von einem Eisensalz und einer Säure auf die Lösung eines Anilinsalzes in einem Ueberschuss von Säure. Muster von verschiedenen grauen Färbungen, welche nach diesem Verfahren gefärbt waren, sind in der Pariser Ausstellung vom Jahre 1867 ausgestellt gewesen.

Reimann[3]) giebt folgende Vorschrift zum Färben von Baumwolle

---

[1]) Französ. Patent Nr. 73 074 vom 26. September 1866.
[2]) Französ. Patent Nr. 73 345 vom 5. November 1866.
[3]) Wagner's Jahresbericht 1867, S. 615. — Die Färberei der Gespinste und Gewebe, Berlin 1867, S. 272.

mit Anilinschwarz: Mit einem löslichen Chromoxydsalz behandeln, ohne zu spülen, durch Soda, dann durch Kaliumchromat nehmen, um unlösliches Chromoxyd zu fixiren. Färben in einer Anilinsalzlösung, welcher $2^1/_2$ Procent von einem löslichen chlorsauren Salze zugesetzt sind, ausdrücken, oxydiren lassen, bis die Farbe dunkelgrün erscheint, zum Schlusse durch Bichromat nehmen, um das Schwarz zu entwickeln.

Persoz[1]) macht den Vorschlag, Wolle mit Anilinschwarz in folgender Weise zu färben: er siedet zuerst 1 Stunde an in einem Gemisch von 5 g Kaliumbichromat, 3 g Kupfervitriol, 2 g Schwefelsäure und 1 Liter Wasser, spült und färbt dann aus im zweiten Bade, welches aus oxalsaurem Anilin von 1—2 ° B. besteht. Persoz erwähnt dabei ausdrücklich, dass die Verhältnisse bei dem Beizen und Färben abgeändert werden können und dass man die Salze auch durch andere ersetzen kann. In seinem englischen Patente Nr. 2843 vom 9. Oktober 1867 giebt Persoz unter anderem an, dass die Passage in Anilinsalz in der Wärme vorgenommen werden soll, dass die Reihenfolge der einzelnen Behandlungen die umgekehrte sein, somit die Wolle zuerst mit Anilinsalz imprägnirt und dann mit Kaliumbichromat in der Wärme behandelt werden kann; dass schliesslich die Wolle in einem kalten Bade, welches gleichzeitig das Anilinsalz und Chromat enthält (mit andern Worten: in einem Bade) gefärbt werden kann.

Für Baumwolle empfiehlt Persoz in dem erwähnten Patent, zuerst chromsaures Blei auf der Faser zu fixiren und hierauf in Anilinsalzlösung, nachdem genügend angesäuert ist, auszufärben.

Reimann[2]) empfiehlt zum Färben von Wolle und Seide den Textilstoff in der Wärme umzuziehen in einer Lösung bestehend aus 500 g Kupfervitriol, 250 g chlorsaurem Kali, 250 g Kaliumbichromat, 5 Liter Wasser und sodann in der Lösung irgend eines Anilinsalzes auszufärben. Diese Operationen sollen wiederholt werden, bis ein hinreichend sattes Schwarz erzielt ist. (Dieses Verfahren ist ebenso unpraktisch wie alle übrigen bisher zum Färben der Wolle vorgeschlagenen.)

Gonin und Glanzmann[3]) machen den Vorschlag, zum Drucken oder Färben von Anilinschwarz auf Wolle oder Seide eine Mischung anzuwenden aus 100 g chlorsaurem Kali, 100 g Chlorammonium, 250 g salzsaurem Anilin (oder jedes andere Salz des Anilins, eines Homologen oder Derivats), 125 g salpetersaurem Anilin (oder jedes andere Salz, welches die Oxydation unterhält oder begünstigt). Die Farbe wird in der Hänge am besten in feuchter Wärme entwickelt. Für den Druck wird die Farbe in geeigneter Weise verdickt, aufgedruckt und in gleicher Weise entwickelt.

Lauth[4]) veröffentlichte ein allgemein verwendbares Verfahren, um die höheren Sauerstoffverbindungen des Mangans auf den Textilstoffen zu fixiren und diese sodann in einer sauren Lösung eines Anilinsalzes zu behandeln.

---

[1]) Französ. Patent Nr. 77 607 vom 23. August 1867.
[2]) Elsner's chemisch-technische Mittheil. 1867—1868, S. 44.
[3]) Französ. Patent Nr. 82 552 vom 24. September 1868.
[4]) Französ. Patent Nr. 85 554 vom 5. Mai 1869.

Für die Pflanzenfaser wendet Lauth die Stoffe und Vorschriften an, welche für die Erzeugung von Manganbister jedem Industriellen längst geläufig sind, für animalische Faser mangan- bezw. übermangansaures Alkali. Das Färbebad enthält im Liter Wasser 50 g Anilin, 100 g Salzsäure.

„Die Concentration der Beize und des Färbebades, Beschaffenheit der Säure und der Base (Anilin, Toluidin, Cumidin, Naphtylamin etc.) richten sich nach den Umständen und nach der gewünschten Nüance des Schwarz; letztere kann schwanken zwischen Graublau, Rothbraun und Kohlschwarz.

„Durch folgende Abänderung des Verfahrens kann man ebenfalls Schwarz erhalten. Eine Mischung aus wiedergewonnenem oder frisch gefälltem Mangansuperoxyd, einem neutralen Anilinsalz und Chlorammonium (oder irgend einem anderen Körper, welcher fähig ist, unter Mithülfe von Dampf Mangansuperoxyd zu zerlegen), wird aufgedruckt und gedämpft.

„Bisher war ausschliesslich von Manganoxyduloxyd und -Superoxyd die Sprache; diese können aber auch durch andere sauerstoffreiche Oxyde oder Säuren der Metalle, beispielsweise durch Bleisäure (Bleisuperoxyd), durch gewisse Salze, wie Kupfer- und Baryummanganate und -Permanganate, durch chlorigsaures Blei u. s. w. ersetzt werden.

„Wie hieraus zu ersehen ist, benutze ich als Beizen vorzugsweise unlösliche Substanzen, welche reich an Sauerstoff oder Chlor sind, sich leicht zersetzen und daher sofort Schwarz bilden, wenn sie mit einer sauren Anilinsalzlösung zusammentreffen. Die Unlöslichkeit dieser Beizen bietet den Vortheil, dass man sie leicht auf den Stoffen, welche man färben will, fixiren kann, und dass sie nicht in die Farbflotte ausfliessen; hierdurch wird eine Ausscheidung von Schwarz im Bade anstatt auf der Faser, wie sie bei den bisherigen Verfahren vorkommt, vermieden.“

In einem Zusatzpatent vom 15. October 1869 wird ferner gesagt:

„Nach dem Herausnehmen aus dem Farbbade wasche ich die Textilstoffe so lange, bis die Säure vollständig entfernt ist, was leicht festzustellen ist, da Anilinschwarz in Gegenwart von Säuren grün wird. Es erübrigt dann nur noch, die gefärbten Garne oder Gewebe zu trocknen.

Die erhaltene Nüance lässt sich aber auch nach Belieben abändern durch eine Art von Avivage oder Nachoxydation, indem die gefärbten Garne oder Gewebe in eine handwarme oder kochende Lösung der verschiedensten Substanzen gebracht werden, deren Natur und Concentration ich nach der gewünschten Nüance und Stärke der Farbe bestimme; ich erwähne hier unter anderen nur Chlorkalk, Chrom-, Kupfer-, Eisen-, Quecksilbersalze, allein oder in Verbindung mit chlorsaurem Kali, Ferricyankalium, Chromate etc.“

Einzelheiten seines Verfahrens veröffentlicht Lauth 1873 in ausführlicherer Weise in einem sehr interessanten Artikel des Moniteur scientifique S. 794; er spricht sich dabei vornehmlich über die Avivage aus:

„Nach dem Färben kann man die Nüancen abändern oder ihre Intensität erhöhen mit Hilfe verschiedener Agentien; diese Thatsache erscheint mir sehr bemerkenswerth; sie dürfte einen Beweis dafür bieten, dass in

dem Augenblick, wo das Mangansuperoxyd seine Wirkung ausgeübt hat, der erzeugte Farbstoff, welcher alle Eigenschaften des Schwarz besitzt, trotzdem noch in einem unfertigen Zustande ist und dass eine nachträgliche Oxydation zweckdienlich ist, um ihn in seinen endgiltigen Zustand überzuführen.

Kaliumbichromat (1 g im Liter), Kupfer-, Chrom- und Quecksilbersalze und vor allem eine Mischung aus chlorsaurem Kali, einem Kupfersalz und Chlorammonium (1 g von jedem Salze im Liter) erhöhen wesentlich die Intensität des Schwarz. Diese Behandlung muss stattfinden nach dem Spülen, welches dem Färben folgt, und $^1/_2$ Stunde bei Siedehitze dauern. Hierauf wird in Wasser gespült und kochend geseift.

Das eben beschriebene Verfahren ist zuverlässig; es liefert sehr schöne vollständig echte Schwarz und greift die Faser nicht an."

Durch die Avivage mit Chromat oder Chlorkalk wird das Lauth'sche Schwarz unvergrünlich; es wird es übrigens auch direct, wenn im sauren Anilinsalzbade bei einer Temperatur über 75^0 gefärbt wird[1]). Wenn in der Kälte gefärbt und nachher gedämpft wird (s. modificirtes Verfahren von Boboeuf, S. 54), vergrünt das Schwarz ebenfalls nicht in merklicher Weise. Das Lauth'sche Verfahren hatte anfänglich nicht den verdienten Erfolg, es wurde später aber wieder aufgenommen nicht sowohl für das Färben von Uniwaare und Garnen wie in grossem Maassstabe zum Aufsatz von „geätztem Bister" mit Anilin oder Naphtylamin.

Gonin in Rouen bediente sich in den Jahren 1870—1871 des folgenden Färbeverfahrens für Anilinschwarz, welches er verschiedenen Industriellen überliess; die Baumwolle wurde in zwei Bädern behandelt, das erste enthielt 1 kg salzsaures Anilin, 1 kg Salzsäure, 600 g Kupferchlorid in Krystallen, 600 g chlorsaures Kali, 500 g Schwefelsäure, 80 Liter Wasser; das zweite Bad 1 kg Kaliumbichromat, $^1/_2$ kg Schwefelsäure und 80 Liter Wasser. Die beiden Bäder wurden in dem Verhältnisse, wie sie verbraucht wurden, mit gleichartig zusammengesetzten Lösungen aufgefüllt. Das Verfahren wurde in der damaligen Zeit nicht veröffentlicht.

Persoz[2]) gelang es im Jahre 1871, das Verfahren von Paraf-Javal (s. S. 55) so abzuändern, dass er mit Kaliumbichromat und Anilinsalz in getrennten Bädern brauchbares Schwarz erzielte.

Er foulardirt die Gewebe in der Lösung des einen der Salze und lässt unmittelbar darauf die Lösung des anderen in zerstäubtem Zustande darauf einwirken. Man kann, seinen Angaben zufolge, verschiedene Säuren anwenden (er empfiehlt vornehmlich ein Gemisch von Salzsäure und Schwefelsäure), den Gehalt der Lösungen an Salzen und Säure abändern, endlich auch in der Wärme arbeiten und auf diese Weise entweder eine augenblickliche oder im Gegentheil eine derartig allmähliche Färbung erzielen, dass dieselbe erst zur Entwicklung gelangt, nachdem der Stoff

---

[1]) Vgl. hiermit: Camille Koechlin, Sitzungsberichte des Comité de Chimie de Mulhouse, 14. Juni. Bulletin 1882, S. 63 der Sitzungsberichte.

[2]) Moniteur scientifique 1872, S. 396. — Wagner's Jahresbericht 1872, S. 710.

durch erwärmte Luft gelaufen ist. Die Einrichtung wird stets in der Weise getroffen, dass der am Eingange des Apparats weiss eintretende Stoff am Ende schwarz herauskommt.

Persoz erwähnt noch, dass die gleiche Methode mit kleinen, der Natur des verwendeten Materials angepassten Abänderungen sich gut zum Färben der Wolle eignet.

Alland änderte im Februar 1871 sein (S. 54) beschriebenes Verfahren in der Weise ab, dass er die Textilfaser mit einer Mischung von Eisenchlorid, Anilinsalz und chlorsaurem Kali behandelt und hierauf ganz langsam im geschlossenen Gefässe erwärmt, so dass die Temperatur in 5 Stunden von 40 auf 50° C. steigt. Die Waare kommt dann auf ein gleiches Bad zurück, nach 1 Stunde wird mit angesäuertem Bichromat während 15 Minuten fixirt, gut gespült, mit Sodalösung behandelt und schliesslich kochend geseift. Dieses Verfahren gelangte durch Vertrauensbruch eines Angestellten[1]) in den Besitz von Jarosson und Müller-Pack, welche sich dasselbe mit unwesentlichen Abänderungen am 3. Juni 1872 durch französ. Patent Nr. 95 512 schützen liessen. Eine Reclamation Alland's wurde von den Patentinhabern berücksichtigt und derselbe als Theilhaber an dem Ertrage des Patents anerkannt.

Nahrath und Firmenich in Genf überliessen seit Anfang des Jahres 1873 ihren Abnehmern von Anilinsalz folgende Vorschrift: Die Faser wird in kurzem Bad in einer Lösung von salzsaurem Anilin, welche mit Weinsäure versetzt ist, behandelt, nach dem Abwinden in einem Bad, welches Bichromat und Salzsäure enthält, mehrere Stunden oxydirt, sodann auf das erste Bad von Anilinsalz zurückgenommen. Diese Behandlung in den beiden Bädern wird wiederholt, bis das Schwarz die genügende Tiefe besitzt.

Tantin und Brière[2]) schlagen vor, Anilinschwarz in einem einzigen Bade zu färben, welches ein sehr saures Anilinsalz und Mangansuperoxyd enthält. Sie behandeln hierin 3 Stunden die Baumwolle, welche dabei eine dunkelgrüne Farbe annimmt, und oxydiren sodann in einem Bichromatbad.

Pinckney[3]) gab Vorschriften für die Anwendung der Vanadium- und Uransalze in Färberei und Druckerei; die Vortheile, welche Vanadium bietet, waren bekanntlich von Lightfoot bereits 1871 hervorgehoben worden. Pinckney empfiehlt zum Färben in einem Bade: 150 g salzsaures Anilin, $^1/_8$ g Vanadiumsalz, 20 g Nickelchlorid, 100 g chlorsaures Kali und $2^1/_2$ Liter Wasser. Man nimmt die Faser durch die Mischung dieser Substanzen oder man kann auch die Bäder getrennt anwenden, indem man zunächst in dem Bad mit dem Metallsalz und hierauf in demjenigen, welches das Anilinsalz und das chlorsaure Salz enthält, behandelt. Obwohl die Farbe sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt, wird doch in manchen Fällen eine höhere Temperatur vortheilhafter sein.

---

[1]) Vgl. Affaire Wibaux-Florin et Gaydet Père et fils contre Samuel Grawitz. Teinture et impression en noir d'aniline. Mémoire de réfutation. Paris. Imprimerie Tolmer et Cie, 1882, S. 39.

[2]) Französ. Patent Nr. 101 685 vom 5. Januar 1874.

[3]) Französ. Patent Nr. 102 050 vom 2. Februar 1874.

Erwähnung verdient auch das folgende, von L. Bretonnière in Laval ausgearbeitete Verfahren (obschon dasselbe damals nicht veröffentlicht wurde), welches von ihm am 27. Juni 1873 an die Herren J. J. Müller-Pack verkauft worden ist.

Man bereite folgende Lösungen:

1 Liter leichtes Anilinöl, 2 kg Salzsäure von 22° B., 10 Liter warmes Wasser und 1 kg 200 g Kaliumbichromat gelöst in 10 Liter warmem Wasser.

In einem Bottich, welcher 90 Liter Wasser von 60° enthält, giesst man (für 10 Kilo Baumwollgarn) 2 Liter der Anilinlösung, geht mit dem Garn ein und hantirt 10 Minuten; nunmehr werden 2 Liter der Bichromatlösung hinzugefügt, es wird wieder 10 Minuten hantirt, worauf eine graue Farbe erzielt wird. Nachdem neuerdings 2 Liter der Anilinsalzlösung hinzugegeben wurden, hantirt man 10 Minuten, fügt 2 Liter Bichromatlösung hinzu und so weiter, bis die beiden Lösungen ganz verbraucht sind. Die Baumwolle erscheint dann tief bronzeschwarz; nachdem 2—300 ccm Salzsäure in das Bad gegossen wurden, wird die Baumwolle 5 Minuten lang umgezogen, herausgenommen, verlüftet und sodann 10 Minuten in vielem kalten Wasser, welches mit 50 ccm Schwefelsäure versetzt ist, gespült. Zum Schluss wird nochmals sorgfältig gespült, nach dem Spülen kann auch noch geseift werden. Es wird nach diesem Verfahren ein sehr schönes unvergrünliches Schwarz erhalten. Vgl. Wibaux-Florin S. 45.

M. de Vinant[1]) färbt auf Baumwollgarn Anilinschwarz, indem er dasselbe durch Kupfervitriollösung, welche mit Salzsäure angesäuert ist, dann durch Natriumsulfhydrat, hierauf durch eine Lösung von Salmiak, chlorsaurem Kali und holzessigsaurem Anilin nimmt (hierauf muss jedenfalls erst verhängt werden) und schliesslich mit Kaliumbichromat behandelt.

Lamy[2]) hat festgestellt, dass ein Anilinschwarz um so widerstandsfähiger und um so unvergrünlicher ist, je mehr es oxydirt wurde.

Das röthliche Schwarz, welches durch Behandlung von Hänge-Schwarz mit Bichromat und hierauf mit Natriumhypochlorit (Chlornatron) erhalten wird, ist gegen Laugen und Säuren echter wie das Blauschwarz, welches durch Behandlung mit Soda erzielt wird.

Nach G. Witz[3]) können mit Anilinschwarz gefärbte oder bedruckte Gewebe entfärbt werden, indem sie zunächst durch eine angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kali, hierauf durch Oxalsäure genommen werden. Die Bemerkungen des Verfassers lauten in wörtlicher Uebersetzung: „Wenn man ein Anilinschwarz-Muster, selbst ein chromirtes, welches vorher mit schwefliger Säure vergrünt wurde oder auch nicht, eintaucht in Schwefelsäure von 9° B., die mit einer geringen Menge einer kaltgesättigten Lösung von übermangansaurem Kali versetzt ist, so ist nach einigen Minuten eine Entfärbung des Schwarz wahrzunehmen. Die grünliche Färbung wird all-

---

[1]) Moniteur de la teinture (4) I, S. 67. — Wagner's Jahresbericht 1873, S. 837.
[2]) Wagner's Jahresbericht 1874, S. 888.
[3]) Bulletin de la Société industrielle de Rouen 1874, S. 100.

mählich durch den Niederschlag von braunem Manganoxyd verdeckt. Wird das Muster hierauf mit Säure (vorzugsweise mit Oxalsäure) behandelt, so wird es schön weiss, vorausgesetzt, dass das aufgedruckte Schwarz nicht allzu intensiv war; das Baumwollgewebe wird bei diesem Versuch nur mässig angegriffen.

Durch abwechselnde Behandlung mit der Permanganatlösung und feinpulverisirter oder gelöster Oxalsäure gelingt es, Anilinschwarz entweder vollständig oder von einzelnen Stellen zu entfernen; auf diese Weise ist man bei der Fabrikation in der Lage, Flecken oder Stellen, welche unabsichtlich gefärbt wurden, wieder in Ordnung zu bringen. Weinsteinsäure wirkt schwächer wie Oxalsäure. J. Dépierre hat neuerdings gezeigt, dass eine Mischung aus Kaliumbichromat und Oxalsäure in gleicher Weise auf Anilinschwarz einwirkt. Ich möchte noch daran erinnern, dass ich früher nachgewiesen habe, dass auch reine Chlorsäure in wässriger Lösung in der Kälte die gleichen Eigenschaften zeigt: Anilinschwarz wird zunächst grün, sodann entfärbt."

Vom 30. September 1874 datirt das erste französische Patent Nr. 105 130 von S. Grawitz, von welchem schon früher (S. 10 u. 35) die Rede war. Obwohl sich dasselbe nach der Patentbeschreibung ausschliesslich auf Zeugdruck und Anilinschwarz in Pulver bezog, diente es in der Folge doch Grawitz als Stützpunkt für seine unberechtigten Ansprüche an die französischen Färber. Am 3. October 1874 nahm Grawitz bereits das erste Zusatzpatent, am 3. November zwei weitere analoge Patente Nr. 105 554 und Nr. 105 555.

Coquillion[1]) beschreibt verschiedene Darstellungsverfahren für Anilinschwarz, welche auf der Einwirkung von Eisensalzen auf Anilinsalze in Anwesenheit von Chloraten beruhen. Er giebt z. B. folgende Färbevorschrift:

„Auf 20 kg abgekochte Baumwolle werden angewendet 3 kg Anilinöl und 4 kg Salzsäure von 20° B. Nach dem Vermischen der beiden Flüssigkeiten lässt man erkalten. Hierauf werden 2 kg chlorsaures Kali, gelöst in 30 oder 35 Liter Wasser, und zuletzt nach gutem Umrühren 35 Liter Eisenchlorid von 20° B. hinzugefügt. Die Baumwolle bleibt in dieser Mischung 8—12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur. Hierauf kommt sie aus dem Bade und wird durch eine Sodalösung von 10—15° B. genommen, welche den Ueberschuss an Säure wegnimmt. Nach dem Spülen bringt man die Baumwolle in ein Bad von Kaliumbichromat, welches 40 bis 50° warm ist und annähernd 200 g des Salzes in 30 oder 35 Liter gelöst enthält. Dieses Bad hat den Zweck, das Schwarz widerstandsfähiger zu machen und das Vergrünen zu verhindern. Die Baumwolle kann darin etwa eine halbe Stunde bleiben; sie wird sodann gespült, abgewunden und durch ein letztes Bad genommen, welches sie geschmeidig macht; dasselbe enthält $^1/_2$ kg Tournantöl und 1 kg Pottasche oder Soda in 30—35 Liter Wasser.

---

[1]) Französ. Patent Nr. 106 031 vom 10. März 1875.

Am 29. April 1875 erhielt Grawitz das zweite Zusatzpatent zu seinem Patent Nr. 105 130.

Nach dem Patente Nr. 109 193 vom 23. August 1875 färbt Leriche Baumwolle, indem er sie abwechselnd zunächst durch eine Mischung warmer Lösungen von Kaliumchlorat, hierauf durch eine gleichfalls warme Lösung von schwefelsaurem Anilin hindurchnimmt. Diese Passagen werden mehrmals wiederholt.

Im Jahre 1875 machte Ladureau den Vorschlag, die Baumwolle mit einer Lösung von Manganchlorid, Eisenchlorid, chlorsaurem Kali und Anilinsalz zu tränken und hierauf zur vollständigen Entwicklung des Schwarz — ohne zu spülen — in der Kälte oder besser in der Wärme durch ein Bad zu nehmen, welches etwa 1 Procent Kaliumbichromat enthält.

Nach einem bayrischen Patente färbt L. Wagner[1]) Baumwolle im Strang oder im Stück nach folgendem Verfahren dunkelblau.

Er verdickt eine Traubenzuckerlösung ($^1/_2$ Liter) in der Wärme mit 40 g Stärke und fügt 40 g chlorsaures Kali hinzu. In einem anderen halben Liter der Zuckerlösung löst er 80 g salzsaures und 13 g schwefelsaures Anilin; endlich in 2 Liter derselben Zuckerlösung 40 g Kupferchlorid und 13 g Kupfersulfat. Nachdem diese drei Lösungen vermischt sind, wird die Baumwolle darin umgezogen, abgewunden, 1 Stunde liegen gelassen, sodann 4—5 Stunden feuchtwarm bei 30^0 oxydirt. Hierauf nimmt man durch schwache Kalkmilch, dann durch verdünnte Salzsäure, schliesslich durch Soda oder Seife. Der Zusatz eines reducirenden Körpers, wie Traubenzucker, soll ohne Zweifel die Oxydation des Anilins verlangsamen, damit nach der Bildung von Blau, d. h. Emeraldin, keine weitere Einwirkung auf dieses mehr stattfindet.

Ueber die Rolle, welche Vanadium bei der Bildung von Schwarz spielt, hat Antony Guyard (Hugo Tamm)[2]) eine interessante Denkschrift veröffentlicht, auf welche wir in Kapitel II Seite 21 bereits Bezug genommen haben. Er sagt unter anderem, dass Anilinschwarz nichts anderes wie enthydratirtes Emeraldin sei, dass eine hohe Temperatur in den Oxydationsräumen nicht für die Bildung von Emeraldin, sondern für seine Deshydratirung und Umbildung in Schwarz erforderlich sei; dass Emeraldin sich inmitten der Flüssigkeiten, in welchen es entsteht, durch Erwärmen derselben in Schwarz umwandelt, in gleicher Weise, wie blaues Kupferoxydhydrat in anhydrisches schwarzes Kupferoxyd durch Siedehitze übergeführt wird. Guyard giebt ferner eine sehr einfache Methode an, um Emeraldin von Anilinschwarz zu unterscheiden. Das erstere wird vollständig gelöst und zerstört von gelbem Schwefelammonium, Anilinschwarz dagegen von demselben nicht oder nur sehr wenig angegriffen. Witz[3]) bemerkt — im Gegensatz zu dieser An-

---

[1]) Wagner's Jahresbericht 1875, S. 992.

[2]) Bulletin de la Société chimique de Paris XXV, 1876, S. 58.

[3]) Société industrielle de Rouen, Sitzung vom 31. März 1876.

gabe —, dass ein in der Kälte, d. h. unter 15—18° C. gebildetes Emeraldin nicht hydratirt und auch in gelbem Schwefelammonium nicht löslicher wie Anilinschwarz selbst sei.

Am 7. April 1876 liess sich Jeannolle nachstehendes Färbeverfahren patentiren[1]) für Dunkelblau, welches, mit Anilinblau oder Indigo avivirt, reines Küpenblau vortheilhaft ersetzen sollte. Jeannolle nimmt für 100 Kilo Baumwolle 1600 Liter Wasser, 5 Kilo Salzsäure, 12 Kilo Schwefelsäure, 5 Kilo Anilin und 5 Kilo Kaliumbichromat; färben in der Kälte eine Stunde, spülen und die letzten Mengen anhaftender Säure in schwach alkalischem Bade bei 40° entfernen.

Am 2. Juni des gleichen Jahres giebt Hommey[2]) folgende Färbevorschrift für Schwarz an: 1000 g Wasser, 80 g salzsaures Anilin, 40 g chlorsaures Kali, 5 g Salzsäure und 0,1 g vanadinsaures Ammoniak. Die Farbe wird in der Hänge entwickelt und das Schwarz durch ein warmes Bichromatbad fertig gemacht und fixirt.

Gouillon veröffentlicht im Moniteur de la Teinture am 5. Juli 1876 folgende Notiz:

Damit Anilinschwarz gut fixirt werde und keine Neigung zum Vergrünen mehr besitze, ist es nöthig, dass man während seiner Bildung eine erhöhte Temperatur einwirken lässt. Man kann dies erreichen. indem man die Hänge in einer stark von 40—50° erwärmten Kammer vornimmt; immerhin ist dies gefährlich für die Faser. Es ist vorzuziehen, die Baumwolle nach der Oxydation mit einer kochenden Bichromatlösung zu behandeln.

Am 24. August 1876 nahm Grawitz das erste Zusatzpatent zu seinem Patent Nr. 105 554. Er recapitulirt dabei die chemischen Reactionen, welche er sich zur Erzeugung von Schwarz oder ähnlichen Nüancen mit Anilin hatte patentiren lassen, ferner die Verfahren, welche er sich früher reservirt hat oder die er sich neuerdings reservirt zum Färben von Textilstoffen.

Grawitz übergeht bei dieser Recapitulation alles, was er inzwischen als ungenau und unpraktisch an seinen Verfahren erkannt hatte, benutzt aber die gute Gelegenheit, um seinen Patenten die von Anderen eingeführten Fortschritte einzuverleiben.

Am 13. October 1876 erhielt John Bryson Orr ein französisches Patent Nr. 115 003 betreffend das Verhindern des Vergrünens (greening) des Anilinschwarz.

Die bedruckten Stücke werden nach der Hänge durch ein kochendes Bad von Kaliumbichromat (ca. 2¼ Procent) genommen, welchem vortheilhafter Weise etwas Säure hinzugefügt werden kann. Diese Behandlung soll mindestens 1 Minute dauern. Hierauf werden die Stücke kochend geseift, getrocknet, sodann in einem kalten Bade von chlorsaurem Aluminium oder einem anderen Chlorat, wie chlorsaures Ammoniak, behandelt; das Bad

---

[1]) Französ. Patent Nr. 112 132.

[2]) Bulletin de la Société industrielle de Rouen 1876, S. 263—266.

soll 1 Theil des Salzes in 60 Theilen Wasser enthalten. Nachdem die Stücke von Neuem getrocknet sind, werden sie etwa eine halbe Stunde gedämpft. Dieses Dämpfen kann unterbleiben, wenn in dem oben erwähnten Chloratbad eine halbe bis eine Stunde kochend behandelt wird; das Chloratbad soll in diesem Falle 1 Theil Salz in 100 Theilen Wasser enthalten.

Bryson Orr erwähnt noch, dass das Bichromatbad aufbewahrt und wiederholt benutzt werden kann, ferner, dass die Waare nach dem Trocknen, welches dem Chloratbad folgt, so rasch als möglich gedämpft werden muss. Die angegebene Behandlung verhütet nicht nur das Vergrünen der Gewebe, sie verbessert auch das Schwarz und verhilft zu einem reineren Weiss. Das gleiche Verfahren wird auch für gefärbte Gewebe angewendet, doch werden in diesem Falle schwächere Chloratbäder genommen.

Am 21. October 1876 erhielt Grawitz sein viertes Patent Nr. 115,160, betreffend die Erzeugung von unveränderlichem Anilinschwarz in Färberei und Zeugdruck. Durch Herrn Jeanmaire war im Anfang des Monats October S. Grawitz das Verfahren, welches in der Fabrik der Herren Koechlin frères seit April 1876 regelmässig benutzt wurde, um Schwarz unvergrünlich zu machen, im Vertrauen und nur unter der Bedingung mitgetheilt worden, dass S. Grawitz das Verfahren nur einer Firma (Haeffely & Co.) mittheilen dürfe. S. Grawitz täuschte sofort das in ihn gesetzte Vertrauen in der schnödesten Weise, verkaufte das Verfahren zunächst an directe Concurrenten der Herren Koechlin frères, an die Firma Gros, Roman und Marozeau in Wesserling und reichte sodann das oben erwähnte französische Patent ein.

In Folge dessen liessen Koechlin frères in der Sitzung der Société industrielle de Mulhouse vom 29. November 1876 ein am 9. April des Jahres hinterlegtes versiegeltes Schriftstück öffnen, welches den Titel hatte:

„Anilinschwarz,
Verfahren der Herren Koechlin frères, um das Vergrünen dieser Farbe zu vermeiden“ [1]).

Wir lassen diese interessante Denkschrift in wörtlicher Uebersetzung folgen:

Anilinschwarz nimmt unter dem Einflusse von sauren reducirenden Agentien, wie schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff (in Lösung oder in gasförmigem Zustand), eine grünliche Färbung an, welche von der mehr oder weniger vollständigen Ueberführung desselben in Emeraldin herrührt; Emeraldin, welches in alkalischem Zustande dunkelblau ist, wird durch die geringsten Mengen von Säure grün. Es entsteht ein Körper, welcher höher oxydirt ist, wie (das gewöhnliche) Anilinschwarz und durch alkalische oder saure Reductionsmittel nicht mehr in Emeraldin verwandelt wird. Derselbe wird auf folgende Weise erhalten: Anilinschwarz wird nach dem Drucken und Fixiren fertig gemacht wie üblich und sodann in einem Bottich bei einer

[1]) Der Erfinder dieses Verfahrens ist P. Jeanmaire, damals Chemiker, jetzt Theilhaber der Firma Koechlin frères.

75° C. übersteigenden Temperatur einer sauren Oxydation unterworfen. Es bleibt dann nur noch übrig, die Stücke zu seifen oder einfach zu spülen. —

Von den geeignetsten Oxydationsmitteln mögen erwähnt sein: die Eisenoxydsalze, Chromsäure, gewisse leichtzersetzliche chlorsaure Salze, wie chlorsaures Aluminium etc.

Die Eisenoxydsalzlösung wird dargestellt aus einem Eisenoxydsalz, welches mit der gleichen oder anderthalbfachen Menge Schwefelsäure von 66° versetzt wird, damit sich nicht Eisenoxyd auf dem Gewebe abscheide. Diese Lösung wird in der Stärke von 1—3 g im Liter verwendet; für eine Kufe zum Färben von 6—8 Stücken nimmt man etwa 1—2 Liter und behandelt eine halbe bis eine Stunde bei 80° C.

Da die Eisenoxydsalze im Handel weniger vorkommen wie die Eisenoxydulsalze, bereite man sich eine Lösung von Eisenoxydsalz wie folgt:

20 Kilo Eisenvitriol werden gelöst in 60—70 Liter Wasser, 5 Kilo Kaliumbichromat und 15—18 Liter Schwefelsäure von 66° werden hinzugefügt. Die angegebene Wassermenge ist erforderlich, weil die Flüssigkeit sich durch die Schwefelsäure erhitzt und saures schwefelsaures Eisenoxyd schwer löslich ist. Von dieser Flüssigkeit werden 4—8 Liter angewendet und verfahren wie oben angegeben wurde.

Für den Artikel Schwarz und Orange ist die Anwendung von Chromsäure im Verhältniss von 3—400 g auf den Bottich für 6—8 Stücke (etwa 3—400 g Bichromat und 1/4 Liter Schwefelsäure) vorzuziehen; im übrigen wird behandelt wie bei Eisen angegeben. Es bleibt dann nur übrig, das Orange in alkalischem Chromat zu entwickeln. NB. Für den Artikel „Schwarz und Echtblau“ ist es erforderlich, einen kleinen Ueberschuss an Eisenoxydulsalz in der Flüssigkeit zu lassen (die Chromsäure würde das Blau zerstören). Für die obenangegebenen Verhältnisse verwende man 4 kg an Stelle von 5 kg Bichromat.“

Delory[1]) beschreibt das Färben von Anilinschwarz auf Wolle und Seide. Er siedet 250 g Wolle an mit 100 g Kaliumbichromat und 100 g Schwefelsäure in 10 Liter Wasser, lässt im Bad erkalten und färbt sodann mit 30 g salzsaurem Anilin und 55 g Bichromat in 10 Liter Wasser anfänglich in der Kälte, dann auf 95—100° erwärmend. Für Seide ist der Ansud ein schwächerer, und es wird nur auf 60—70° C. erwärmt.

(Es ist undenkbar, dass die Wollfaser, welche erfahrungsgemäss Noth leidet, wenn sie mit mehr als höchstens 5 Procent (ihres Gewichts) Kaliumbichromat und 3 Procent Schwefelsäure gekocht wird, eine derartige Misshandlung mit 40 Procent Kaliumbichromat und 40 Procent Schwefelsäure aushält.)

Theilig und Klaus[2]) in Crimmitschau imprägniren, ihrem deutschen Patente No. 9804 zufolge, in der Kälte lose Baumwolle, welche vorher gut gelockert wird, oder Baumwollgarn mit salzsaurem Anilin, welchem chlor-

---

[1]) Wagner's Jahresbericht 1879, S. 1086. Dingl. Polyt. Journal 233, S. 351.
[2]) Wagner's Jahresbericht 1880, S. 785.

saures Kali oder ein anderes Oxydationsmittel und Vanadiumchlorid zugesetzt ist. Die von dem Ueberschuss der Säure befreiten Stoffe werden in einen geschlossenen Apparat gebracht, beweglich und offen erhalten und einem continuirlichen, den Apparat passirenden heissen Luftstrome ausgesetzt. Diesem wird später Wasserdampf beigemischt, wenn ein gewisser Grad von Trockenheit im Material entstanden ist. Auf diese Weise ist die Oxydation eine rasche und vollständige, und die sauren Dämpfe werden weggeführt. Hierauf wird mit Bichromat oder Alkali behandelt. Das so gefärbte Material wird gespült und event. mit Seifen, Fetten geschmelzt, mit Anilinfarben geschönt und sodann getrocknet.

Das Verfahren der Herren Theilig und Klaus ist nach freundlicher Privatmittheilung noch heute bei den Patentinhabern selbst und in verschiedenen anderen Färbereien in Anwendung. Der Apparat zum Oxydiren

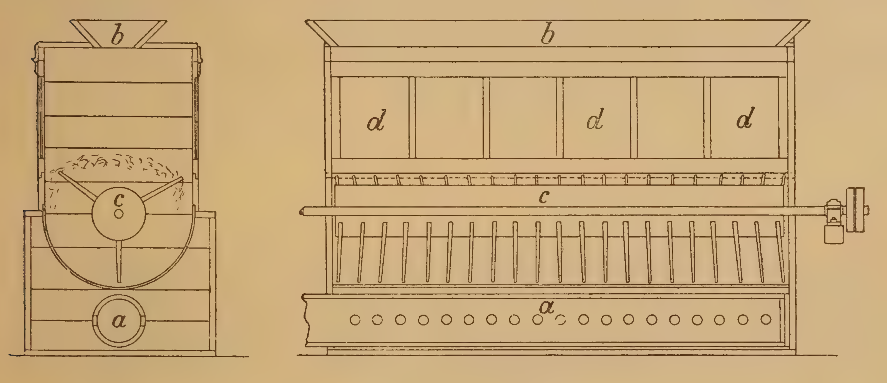


Fig. 7. Fig. 8.

des Anilins auf loser Baumwolle ist durch Fig. 7 und 8 dargestellt[1]). Der durch ein beliebiges Gebläse getriebene heisse Luftstrom, welchem nach Bedarf Dampf zugefügt wird, tritt durch ein Rohr a ein, passirt den gesammten Apparat und tritt bei b aus. Durch die Zinkenwalze c wird die Baumwolle beweglich und offen erhalten. Durch die Glasfenster d kann man die Baumwolle und auch ein im Innern des Apparates befindliches Hygrometer beobachten.

Zum Oxydiren des Anilins auf Baumwollgarn dient der durch Figur 9 dargestellte Apparat. Der heisse Luft- und Dampfstrom tritt durch die Kanäle a in das Centrum des Rades c ein, während er bei b wieder austritt. Das Rad c nimmt vermittelst der 16 Doppelhaspel de das Garn auf und wird circa 40 mal pro Minute gedreht. Durch den Hebel f wird öfters auf die Wirtel der inneren Haspel d gewirkt, so dass sich alle Haspel drehen, damit das Garn nicht immer auf einer Stelle auf den Haspelstäbchen aufliegt. Der Apparat besitzt auf einer Seite eine Thür, durch welche das Garn eingebracht wird. Auf einem ge-

[1]) Figuren wie Beschreibung sind der Patentschrift entnommen.

eigneten Platz ist ein Hygrometer angebracht, welches man von aussen durch ein Glasfenster beobachten kann.

Rettig[1]) hat die Färbungen studirt, welche auf Manganbister von den Homologen des Anilins hervorgerufen werden. Orthotoluidin liefert ein Blauschwarz, Metatoluidin ein dunkles Pflaumenblau, beide Farben sind seifenecht. Paratoluidin, ebenso die Xylidine und höheren Homologen, welche eine Methylgruppe in der Parastellung zu der Amidogruppe enthalten, geben ähnliche Nüancen wie Catechu, welche aber nicht seifenecht sind.

Gilliard, Monnet und Cartier in Saint-Fons verwenden zum Färben

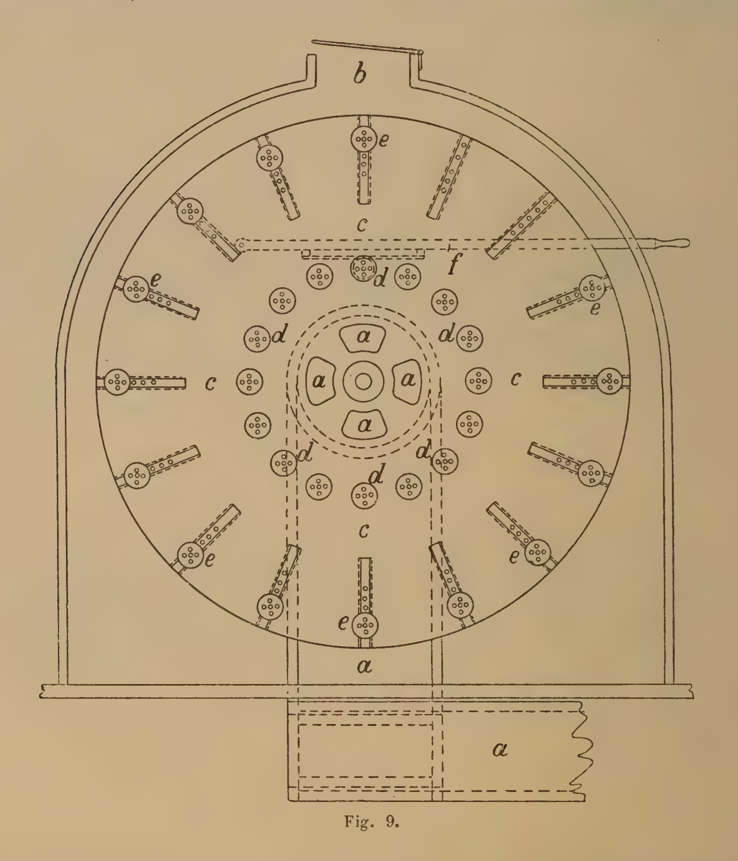


Fig. 9.

von unvergrünlichem Schwarz ein Gemisch aus salzsaurem Paraphenylendiamin, salzsaurem Anilin, einem chlorsauren Alkali und Vanadium.

Man löst 7 kg des Monnet'schen Salzes (Gemisch von salzsaurem Paraphenylendiamin und salzsaurem Anilin) in 50 Liter Wasser, verdünnt andrerseits 12 Liter der Monnet'schen Beize (dieselbe enthält Chlorat und

[1]) Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse 1886, S. 174.

etwas Vanadium) mit Wasser ebenfalls auf 50 Liter. Man giebt 2 Liter von jeder der beiden Flüssigkeiten in eine Steingutschale, zieht 1 kg Baumwolle darin um und drückt aus, so dass 3 Liter abfliessen und 1 Liter in der Baumwolle verbleibt. Für das zweite Kilo Baumwolle fügt man nur je ein halbes Liter der beiden Flüssigkeiten dem Bade zu und verfährt sonst wie oben und so weiter, bis die ganze Partie behandelt und die beiden Lösungen aufgebraucht sind.

Die Baumwolle bleibt nun 8—9 Tage aufgehäuft liegen, sie wird jeden Tag einmal umgedreht. Nach dieser Zeit ist die Oxydation beendigt, es wird gewaschen und getrocknet (vgl. Nr. 18 der Muster-Tafeln).

Zum Glattfärben wendet man concentrirtere Lösungen des Monnet'schen Salzes und der Beize an, klotzt die Stücke, lässt 24 Stunden aufgerollt liegen, wäscht, chromirt und seift. Das Seifen kann natürlich auch unterbleiben.

Die gleichen Verfahren, welche zur Bildung von Schwarz aus Anilin führen, sind auch — wie bereits erwähnt — auf andere Basen übertragen worden. Orthotoluidin liefert ein bläuliches Schwarz, und α-Naphtylamin ein Rothbraun (Puce), β-Naphtylamin ein Braun, Paraphenylendiamin ein Dunkelbraun, Benzidin ein Gelbbraun. Die Anwendung dieser Basen hat keine grosse Bedeutung erlangt, Rothbraun mit α-Naphtylamin wird hauptsächlich wegen des unerträglichen Geruchs dieser Base nur noch selten fabricirt.

A. Lehne[1]) veröffentlichte die folgende Vorschrift zum Färben von Anilinschwarz auf Baumwolle, Halbseide oder Ramie. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Färbungen sind nahezu unvergrünlich, sie schmutzen nicht ab, und die Faser wird nicht merklich geschwächt[2]).

400 g Stärke werden mit
5 Liter Wasser gekocht, hierzu giebt man
600 g chlorsaures Natron, gelöst in
3 Liter Wasser,
100 g Schwefelkupfer (Darstell. S. 94),
1 kg Anilinsalz (Berlin. Act.-Gesellsch.), gelöst in
2 Liter Wasser.

Das Ganze wird gut vermischt und durch ein feines Sieb in eine Steingutschale gegossen. Das Garn wird Strang für Strang zwei bis drei Mal durch diese Mischung genommen; nach jeder Passage wird abgewunden und gut egalisirt. Hierauf lässt man bei einer Temperatur von 30° C. in feuchter Luft 1—2 Tage hängen. Das Garn soll lose und offen hängen und muss öfters gedreht werden, damit die Oxydation gleichmässig verläuft.

Nach der Hänge wird 10 Minuten lang bei 80° C. in einem Bad aus:
60 g Kaliumbichromat,
40 g Schwefelsäure von 66° B.,
100 Liter Wasser umgezogen, in

[1]) Färber-Zeitung 1890, S. 332.

[2]) Unvergrünliches, nicht abschmutzendes Anilinschwarz kommt unter dem Namen Diamantschwarz von verschiedenen Seiten in den Handel. Wir verweisen auf die Muster Nr. 23 und 24 der Muster-Tafeln.

kaltem Wasser gut gespült und hierauf 15 Minuten bei 70° C. in einer Lösung von

100 g Kernseife,
60 „ calc. Soda
100 Liter Wasser umgezogen

und bei gelinder Wärme getrocknet.

Lehne schreibt dem Stärkekleister die Wirkung zu, dass derselbe

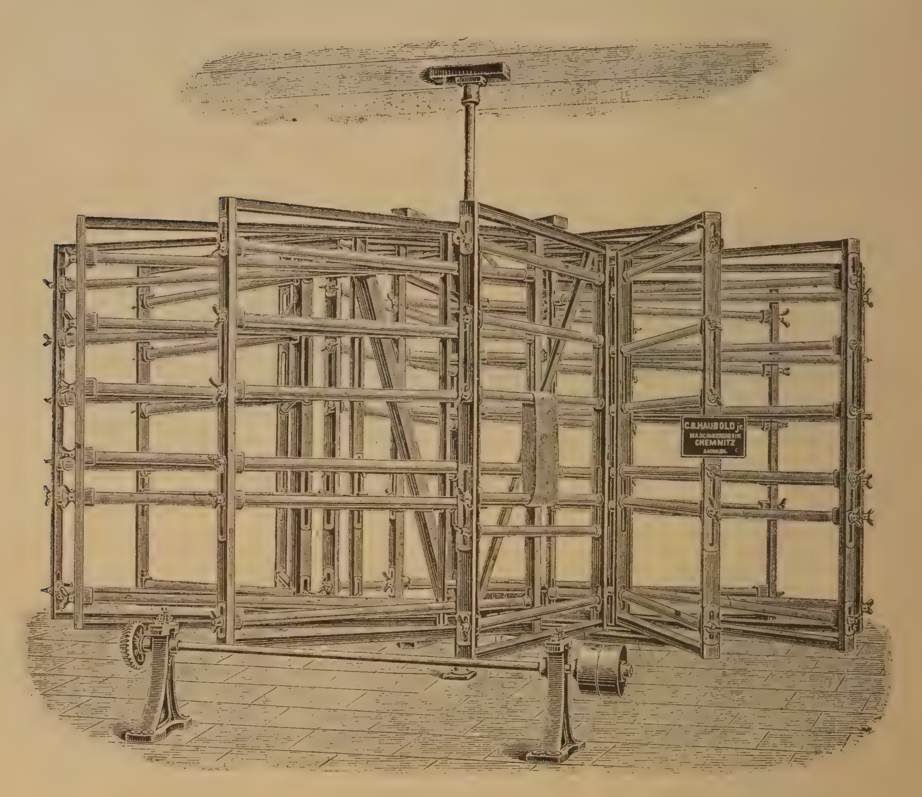


Fig. 10.

die allzu rasche Bildung von Anilinschwarz auf der Faser und das dabei dem bedingte Abschmutzen der Färbung verhüte. Thatsächlich wurden durch Weglassen der Stärke in obiger Vorschrift Färbungen erhalten, welche etwas abschmutzten.

Vortrefliche Dienste leisten bei dem Färben von Garn die Oxydations-Maschinen von C. G. Haubold jun. mit selbstthätig drehbaren Stäben; sie werden durch die Figuren 10 und 11 veranschaulicht (vergl. a. Fig. 8 u. 9, S. 68).

Die verticale Garntrocken- und Oxydirmaschine (Fig. 10) besteht aus einer an ihren Enden gelagerten verticalen Welle, welche zwei zwölfarmige Rosetten trägt, die wieder zwölf Holzrahmen zur Befestigung dienen. In jedem dieser Rahmen sind je drei unverstellbar und drei verstellbar gelagerte Stangen zur Aufnahme von drei Reihen Strähnen angeordnet. Die unverstellbar gelagerten Stangen erhalten durch Schneckenantriebe und Stirnräder infolge der Drehung des ganzen Systemes drehende Bewegung. Jeder Rahmen fasst pro Stangenpaar $1^1/_2$ kg Garn, so dass

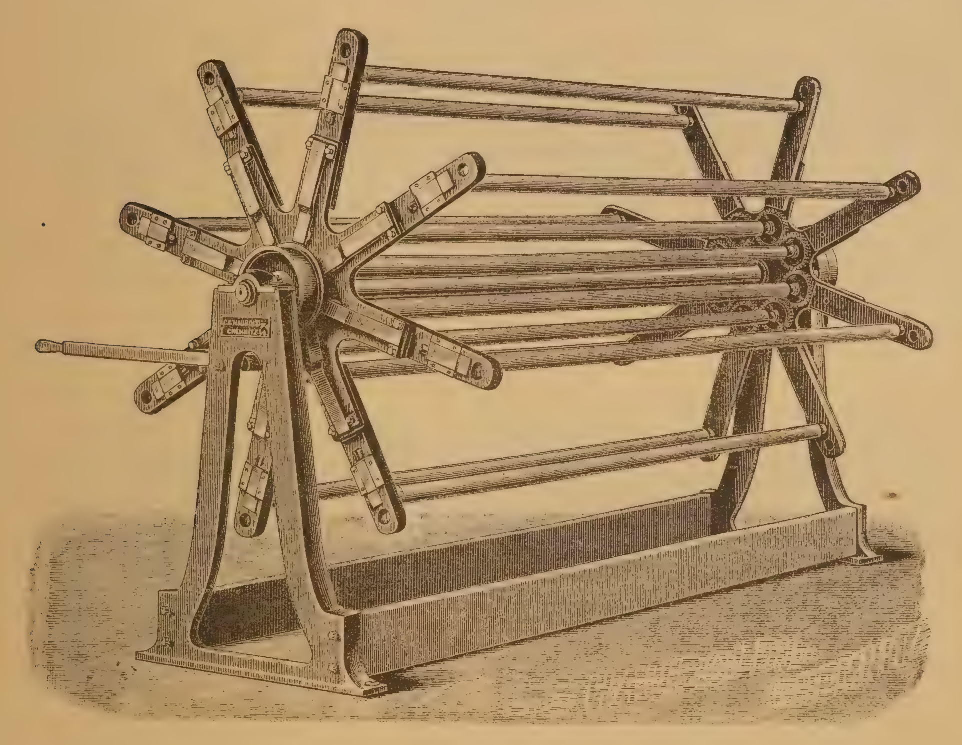


Fig. 11.

die Gesammtfassung der Maschine 54 kg Garn beträgt, welches bei 25—30 Touren der Maschine ca. $^1/_2$ Stunde zum Trocknen benöthigt. Die Beschickung erfordert etwa 30 Minuten.

Die horizontale Garntrocken- und Oxydirmaschine (Fig. 11) besteht aus zwei gut versteiften Gusseisenständern, in welchen eine Welle horizontal gelagert ist. Diese Welle trägt zwei achtarmige Rosetten, an deren Armen die verstellbaren Verlängerungsstäbe befestigt sind. Die das Garn aufnehmenden Stangen sind nun theils in den Rosetten, theils in diesen Verlängerungsstäben gelagert, so dass hierdurch auf jede Weifenlänge eingestellt werden kann. Die Garnstangen sitzen in

entsprechenden Lagerhülsen, in welchen sie durch Flachfedern vor dem Herausfallen geschützt sind; durch seitliche Verschiebung und Zurückdrücken dieser Federn können die Stangen eingelegt oder herausgenommen werden. Auf der Antriebsseite der Maschine stehen die Lagerhülsen der inneren Stangen durch Räder untereinander in Verbindung und erhalten durch ein aussen angeordnetes Schneckenangetriebe bei jedem Umgang eine Fortbewegung um einen Zahn. Jeder Arm fasst ca. $2^1/_2$ kg Garn, so dass die ganze Maschine etwa 20 kg aufnehmen kann, die bei 130—150 Touren in beiläufig $^1/_2$ Stunde trocknen. Zur Beschickung sind etwa 15 Minuten nöthig.

H. Lange[1]) empfichlt zum Färben von Anilinschwarz auf Halbseide folgendes Verfahren:

Die entbastete und gewaschene Waare wird geklotzt mit einer Lösung von

80 g Anilinsalz,
40 „ chlorsaurem Kali,
20 „ Chlorammonium,
10 „ Kupfervitriol,
3 ccm vanadinsaurem Ammoniak (1 g im Liter),
10 g Dextrin,
1 Liter Wasser.

Das Anilinsalz wird in 250 g, das chlorsaure Kali und Chlorammonium in 600 g, und Dextrin und Kupfervitriol in 250 g heissem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten werden die Lösungen zusammengegossen und vor dem Gebrauch das vanadinsaure Ammoniak zugesetzt. Statt Dextrin kann auch Stärke oder Traganthlösung verwendet werden.

Wird die Waare auf der Klotzmaschine zu stark ausgepresst, so wird das Schwarz nicht satt genug, andrerseits kann bei ungenügendem Auspressen das Schwarz zu tief und bräunlich werden. — Die Waare wird nach dem Klotzen bei 35° C. getrocknet, dann die Luft mit Feuchtigkeit nahezu gesättigt und 12 bis 15 Stunden oxydirt, gewaschen, bei 50° mit 1 g Kaliumbichromat im Liter $^1/_4$ Stunde chromirt, gewaschen, geseift mit 7 g Seife pro Liter Wasser bei 70° und wieder gewaschen. Das Schwarz kann im Seifenbade nüancirt werden mit Blauholz. — Für tiefere Schwarz wird die Temperatur des Chromirbades etwas erhöht oder auch mehr Kaliumbichromat angewendet.

Ed. Weiler veröffentlichte[2]) folgende einfache Vorschriften zur Herstellung von billigem Schwarz auf Baumwollgarn.

I. 10 kg Garn werden in einem Bad aus 500 g Anilinöl, $1^1/_2$ kg Salzsäure 21° B. und 1 kg Natriumbichromat $1^1/_2$—2 Stunden fleissig bei 62° C. umgezogen, bis sich die Farbe entwickelt hat. Hierauf wird ge-

---

[1]) Färber-Zeitung 1889/90, S. 359.
[2]) Ebenda S. 162.

spült und getrocknet. Das Anilinöl wird vorher mit $^{1}/_{3}$ der angegebenen Menge Salzsäure in salzsaures Anilin übergeführt ($^{1}/_{3}$ genügt nicht, 500 g Anilin erfordern $575^{1}/_{2}$ g Salzsäure 21° B.).

II. Mit 10 kg schwach geseiftem Garn geht man in ein kaltes Bad von 800 g Anilinöl, 3,2 kg Salzsäure 21° B. und 1,6 kg Natriumbichromat, zieht $^{1}/_{2}$ Stunde um, erwärmt ganz langsam innerhalb 2 Stunden zum Kochen und lässt $^{1}/_{4}$ Stunde kochen. Es wird sodann gespült, schwach geseift und getrocknet. Das langsame Erhitzen des Bades bewirkt eine allmähliche Entwicklung des Schwarz, das Bad wird infolgedessen besser ausgezogen und die Farbe satter.

Diese beiden Verfahren geben bräunliche Töne und finden wohl nur Verwendung für Kettengarne zu buntfarbiger Waare, welche waschecht sein soll. Die zum Schlichten der Ketten dienende Masse enthält gewöhnlich etwas Säure, dadurch verliert sich der bräunliche Ton.

Für lebhafteres Schwarz empfiehlt Weiler Schwarz I mit Soda, dann mit Eisenvitriol zu behandeln und hierauf mit Indigoersatz zu aviviren.

Die Auslagen an Material berechnet E. Weiler für Schwarz I mit 1.49 M., für Schwarz II mit 2.43 M. auf 10 kg Garn. Für sogenanntes Eisenschwarz sollen sich die Auslagen für Blauholzextrakt und Eisenvitriol auf 1.10 M. auf 10 kg Garn einstellen[1]).

Von E. P. wird ebenfalls das Färben von Anilinschwarz auf Baumwollgarn besprochen[2]). Die wesentlichen Bestandtheile einer „Anilinbeize“ sollen nach dem Verfasser in folgendem Verhältniss vorhanden sein: 100 Theile Anilinöl, 85—90 Theile Salzsäure 21° B., 40 Theile chlorsaures Kali, 2 Theile Kupfervitriol. Alle anderen Zugaben sind nach E. P. nur von sekundärer Wirkung. Salmiak, welches gewöhnlich in gleicher Menge wie das Chlorat zugegeben wird, erhalte die bei der Oxydation erforderliche Feuchtigkeit, der Zusatz von gut gekochter Stärke (vgl. S. 69) wirke sehr gut in Bezug auf die Egalität der Strähne. Alle anderen Zusätze — beispielsweise auch der von Glycerin — seien ohne Wirkung.

Die Nachbehandlung der Garne richtet sich nach der gewünschten Nüance. Nach E. P. kommen in Betracht:

1) Behandlung mit sehr schwacher Sodalösung, 80 g calcin. Soda auf 100 Liter Wasser bei verschiedener Temperatur,
2) Behandlung mit Seife und Soda, auf 100 Liter Wasser 80 g calcin. Soda und 50 g Seife, oder
3) Behandlung mit 40 g Kaliumbichromat und 40 g calcin. Soda auf 100 Liter Wasser bei verschiedenen Temperaturen, oder
4) einige Minuten umziehen in einem Gemisch von 40 g Kaliumbichromat und 10 g Schwefelsäure 66° in 100 Liter Wasser, nachher gut waschen, schwach seifen oder besser unter Seifenzusatz kalt ölen.

---

[1]) Färber-Zeitung 1889/90 S. 137.
[2]) Oesterreich's Wollen- und Leinen-Industrie 1891, S. 515.

Da jede dieser Behandlungen und die dabei herrschende Temperatur von Einfluss auf die Nüance und Echtheit der Färbung sind, so muss für jeden einzelnen Fall die passendste Behandlung ausprobirt werden.

C. Hartmann[1]) hat mit verschiedenen Anilinsorten des Handels Versuche angestellt; diesen zufolge lieferten reines Anilin und alle zwischen 180—185° C. übergehenden Produkte schönes und glänzendes Schwarz, reines Orthotoluidin und die zwischen 185—192° C. destillirenden Produkte bläuliches Schwarz, Paratoluidin und die über 192° C. siedenden Produkte missfarbiges Kastanienbraun. (Vergl. S. 68 u. 69.)

Prud'homme[2]) hat in der gleichen Richtung Versuche gemacht. Reines Anilin liefert nach Prud'homme kein unvergrünliches Schwarz ohne nachträgliche Oxydation. Mit reinem α-Metaxylidin wird ein tiefes Olivbraun erhalten, welches Säuren und Natriumbisulfit in eine gelblichere Nüance überführen. Paratoluidin bildet Braun, welches gelber wie das mit Xylidin erhaltene ist, aber durch Säuren weniger vergrünt. Orthotoluidin liefert ein Schwarz, welches zwar weniger blau wie das mit reinem Anilin, immerhin aber sehr schön ist und durch Säuren weniger leicht grün wird wie dieses. — Ein Gemisch aus gleichen Theilen Ortho- und Paratoluidin soll ein vortreffliches Schwarz liefern, welches ohne Oxydation unvergrünlich ist[3]). Die technische Verwerthung seiner Beobachtungen hat Prud'homme den Herren d'Andiran und Wegelin übertragen, welche zur Herstellung von unvergrünlichem Schwarz Gemische von Anilin mit Xylidin, von Para- und Orthotoluidin und von Xylidin mit Orthotoluidin in den Handel brachten.

Nachtrag.

Die folgenden aus der Praxis stammenden Recepte verdanken wir der Güte des Herrn Ed. Kopp in Rouen.

I. Anilinschwarz und Orange.

Aufdruck von beliebigem Anilinschwarz und Orange N.

Ueber Nacht oxydiren lassen, Ammoniakbad in einer Rollenkufe, welche 600 Liter Wasser und 25 Liter Ammoniak enthält. Die Stücke werden 10 Minuten gespült und in einer Krappstande chromirt mit

3 kg Kalium- oder Natriumbichromat in
700 Liter Wasser.

---

[1]) Kopp-Bolley Farbstoffe, S. 241.

[2]) Nach dem am 10. September 1879 bei der Societé industr. de Mulhouse hinterlegten versiegelten Schreiben, welches am 26. Februar 1890 geöffnet wurde. Bull. Soc. Ind. 1890, S. 320.

[3]) Vgl. Färbung Nr. 25 auf Mustertafel IV.

Man haspelt je 6 Stücke zu 120 Meter 20 Minuten bei 30° R., lässt sie hierauf durch den Clapotständer passiren und degummirt schliesslich in breitem Zustande in einem Bade aus

2500 Liter siedendes Wasser,
2 kg gebrannter Kalk.

Nach dem Degummiren von 6 Stücken wird das Bad durch Zusatz von 350 g Kalk verstärkt.

Die Stücke gehen nunmehr auf den Clapotständer, werden ausgeschleudert, gewaschen und getrocknet.

Orange N.

1 Liter Orange Nr. 2.
2 kg ausgewaschenes Bleisulfat.

Orange Nr. 2.

48 Liter Bad von 26°,
4 kg 500 g weisse Stärke,
4 „ 500 „ gebrannte Stärke, kochen und
6 „ Bleizucker hinzufügen.

Bad von 26° (basisch essigsaures Blei).

36 Liter Wasser,
15 kg Bleizucker, kochen und
3 „ Bleiglätte hinzugeben.

1/2 Stunde kochen, nach 12stündigem Stehen das Klare abziehen.

II. Anilinschwarz mit Rothreserve.

A. Man druckt zunächst einen Mordant von Natronaluminat auf und überdruckt sodann mit Anilinschwarz.

B. Man druckt ein Roth mit essigsaurer Thonerde und Gummiverdickung auf und fügt 150 g Natriumhyposulfit per Liter zu.

C. Es werden per Liter Druckfarbe 50—60 g Rhodankalium oder Rhodanammonium zugesetzt.

Nach dem Aufdruck des Thonerdemordants überdruckt man mit Anilinschwarz, oxydirt, passirt durch Chlorammonium unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak und färbt mit Alizarin.

III. Aufdruck von Dampffarben (Alizarinroth, Cachou, Albuminfarben oder mit Tannin fixirbare Theerfarben) unter Zusatz von 50—60 g Rhodanammonium oder Rhodankalium.

Für gewisse Säurefarben kann Rhodanblei hinzugefügt werden.

Nach dem Aufdruck dieser Farben überdruckt man auf dem Rouleau mit Anilinschwarz, oxydirt über Nacht, passirt im kleinen Mather-Platt durch Ammoniak, dämpft, degummirt und seift. Durch das Rhodansalz wird das Anilinschwarz reservirt.

IV. Reducirtes Indigblau und Anilinschwarz.

Echte Blau, welche mit Anilinschwarz aufgedruckt werden, verhängt man behufs Oxydation des Anilinschwarz nach dem Druck 12 Stunden.

Behandlung der Stücke. Sie laufen breit über Rollen durch folgende Bäder:

1. Bad: 2800 Liter kaltes Wasser,
350 kg gebrannter Kalk, welcher vorher abgelöscht wird,
2 „ 500 g Natriumbichromat.

Aus diesem direct in das

2. Bad: 1800 Liter kaltes Wasser,
250 kg Kalk, und hierauf in das

3. Bad: 400 Liter Wasser,
30 kg Chlorkalklösung.

Die Passage dauert 7 Minuten.

Die Stücke werden auf dem Haspel gespült, 1/2 Stunde in der Kälte mit Schwefelsäure 3° B. behandelt, in laufendem Wasser (im Fluss) gespült, nochmals 12 Stunden in Säure 2° B. eingelegt, gewaschen und geseift.

Die Farbe wird angesetzt, indem man den reducirten und gefällten Indigo mit Gummi verdickt und eine gewisse Menge von Eisensulfat oder Eisenchlorür hinzufügt.

Da die Darstellung des gefällten Indigos eine langwierige ist, empfiehlt es sich, denselben zu kaufen. Kopp verwendet solchen aus den „Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse“.

V. Anilinschwarz und Nanking.

Der Artikel Anilinschwarz und Chamois kann nach zwei verschiedenen Methoden erhalten werden.

I. Anilinschwarz aufdrucken, oxydiren und fertig machen, sodann pflatschen mit Eisenchamois und in einem auf 24° R. erwärmten etwas feuchten Raume 1—2 Tage hängen lassen, bis die gewünschte Nüance erzielt ist. Zum Degummiren kann man durch eine Rollenkufe passiren, welche Kreide, Chlorkalk und kaltes Wasser enthält. Hierauf wird gut gewaschen.

II. Man färbt zunächst die Stücke chamois, macht sie fertig und überdruckt sodann mit Anilinschwarz, oxydirt und passirt durch Kreide.

Auch kann man ein sehr echtes Chamois mit Chrysamin erzielen. Das fertige Anilinschwarz passirt binnen 2 Minuten breit durch eine Rollenkufe, welche auf 1/2 Liter Wasser 25 g phosphorsaures Natron und 1 g Chrysamin enthält. Das Bad ist auf 65° R. erwärmt. Zuweilen muss man noch 1—2 g Schmierseife hinzufügen. Das erzielte Chamois ist sehr licht- und seifenecht.

VI. Anilinschwarz mit Roth und Orange.

A. Aufdruck von Roth- und Orangereserve unter Anilinschwarz. Roth mit Natronaluminat, die Orangefarbe enthält salpetersaures Blei mit Zusatz von essigsaurem Kalk und essigsaurem Natron.

Nach dem Aufdruck der beiden Reserven wird der Anilinschwarz-Untergrund gedruckt. Hierauf wird über Nacht oxydirt und abgezogen in einem Bad, welches Glaubersalz, Kreide und Chlorammonium enthält; Passage durch die Rollenkufe, waschen, chromiren, spülen und mit Alizarin färben, mit Türkischrothöl foulardiren, dämpfen und seifen.

B. Aufdruck von Chromorange (die Farbe ist mit Gummi verdickt, sie enthält essigsaures und salpetersaures Blei), Alizarinroth und Blauholzschwarz oder Dampfanilinschwarz. Nach dem Aufdruck dämpfen zwischen Mitläufern, welche mit 30 g essigsaurem Blei im Liter präparirt sind. Nach dem Fixiren werden die Stücke foulardirt in einem 30 ^{0} R. warmen Bade aus Kaliumbichromat unter Zusatz von Glaubersalz. Die Stücke spülen, $^{1}/_{4}$ Stunde bei 50 ^{0} seifen, hierauf waschen und in einer Färbekufe chromiren, spülen und trocknen.

VII. Fixation von Anilinschwarz.

Gewöhnlich wird Anilinschwarz (einerlei ob solches mit Schwefelkupfer oder mit Vanadin) über Nacht bei 40 ^{0} C. und 34 Hygrometergraden oxydirt, worauf die Stücke folgendes, auf 60 ^{0} C. erhitztes Bad passiren:

2000 Liter Wasser,
8 kg Natriumbichromat,
8 „ Solvaysoda.

Nach dem Spülen im Clapotständer wird 20 Minuten bei 60 ^{0} C. geseift in

700 Liter Wasser,
500 g Solvaysoda,
6 Liter Seifenlösung (80 g im Liter).

Wenn Anilinschwarz mit Dampffarben combinirt ist, beispielsweise bei weissbodigen Hemdenartikeln, wird vor dem Dämpfen durch gasförmiges Ammoniak passirt. Auf diese Weise wird das Schwarz und die in dem Gewebe befindliche Chlorsäure, welche von demselben während der Oxydation absorbirt wurde, neutralisirt.

VIII. Schwarz mit Eisenchlorid.

10 Liter heisse Stärkeverdickung (12 Liter Wasser, 1,2 kg Stärke),
800 g chlorsaures Natron, in der Kälte
1 kg Anilinöl und
600 g Eisenchlorid 36 ^{0} hinzufügen.

Anilinöl und Eisenchlorid giesst man 1 Stunde vor Zusatz der Verdickung zusammen.

Ueber Nacht oxydiren, hierauf $^{1}/_{2}$ Stunde dämpfen, in einer Lösung von 30 g Natriumbichromat pro Liter foulardiren, sodann $^{1}/_{2}$ Stunde seifen.

IX. Schwarz mit chlorsaurem Anilin.

1 kg 800 g Stärke,
1 „ 800 „ lichtgebrannte Stärke,
10 Liter chlorsaures Anilin.

Gut kochen, wenn lauwarm

1 kg 200 g krystallisirtes Anilinsalz hinzugeben, in der Kälte
1 „ Schwefelkupfer, angerührt mit
2 Liter Wasser hinzufügen.

Chlorsaures Anilin.

2 kg 500 g chlorsaure Thonerde,
2 „ 500 „ Wasser und
600 g Anilinöl werden gemischt und auf 40° C. erwärmt.

Chlorsaure Thonerde.

4 Liter Wasser und
1 kg schwefelsaure Thonerde lösen und
1 „ chlorsauren Baryt hinzufügen.

Gut umrühren, absitzen lassen und das Klare abziehen.

II. Schwarz mit chlorsaurem Anilin.

16 kg Stärke,
15 „ lichtgebrannte Stärke,
32 Liter Wasser und
96 „ chlorsaures Anilin gut kochen und in der Kälte
3 kg 600 g Schwefelkupfer hinzufügen.

Chlorsaures Anilin.

a. 8 kg chlorsaures Kali,
8 „ Chlorammonium,
48 Liter warmes Wasser.

b. 19 kg 200 g Weinsäure lösen in
44 Liter Wasser, und
16 „ Anilinöl hinzufügen.

a. und b. mischen, absitzen lassen und das Klare abziehen.

X. Anilinschwarz mit Nitrat.

27 Liter Wasser,
4750 g Stärke,
3000 „ lichtgebrannte Stärke,

kochen und, ohne weiter zu erwärmen, hinzufügen

2000 g chlorsaures Natron,
1150 „ Chlorammonium.

Giebt 32 Liter. Nach dem Erkalten hinzufügen

2525 g Anilinöl,
2475 „ Salpetersäure,
1900 „ Schwefelkupfer.

XI. Schwarz mit Tartrat.

A. 15 kg lichtgebrannte Stärke,
15 Liter Wasser,
$2^1/_2$ kg Chlorammonium,
2 „ chlorsaures Natron und
5 Liter Anilinöl kochen, in der Kälte hinzufügen
$2^1/_2$ kg Schwefelkupfer in Teig und
5 „ feinstgepulverte Weinsäure.

XII. Reserve von Dampffarben unter Anilinschwarz.[1])

Glenck[2]) giebt genaue Angaben über die Anwendung von Rhodansalzen als Reserve unter Anilinschwarz. Man druckt die Reserven auf geöltes Gewebe, dämpft 1 Stunde, überdruckt mit Anilinschwarz und oxydirt über Nacht bei 30 ° C. und 26 Hygrometergraden. Hierauf passirt man durch Kreide (oder Brechweinstein), spült und seift leicht.

Als Roth kann Rhodan-Alizarinroth Anwendung finden, für die übrigen Farben kann man irgend ein Oliv, Grün oder Anilinblau nehmen und für 1 Liter Farbe 50—60 g Rhodankalium oder Rhodanammonium beifügen.

Roth-Orange und Weiss-Reserve.

Zuerst die Reserve aufdrucken, dann mit Anilinschwarz überdrucken, über Nacht in der Oxydationskammer oxydiren, sodann in folgendem 55 ° C. warmem Bade in 1½ Minuten abziehen.

10 Liter Glaubersalzlösung (400 g im Liter),
150 g Kreide,
300 „ Chlorammonium.

Spülen ½ Stunde, chromiren 10 Minuten bei 60 ° C. in einem Bade, welches im Liter 5 g Kaliumbichromat enthält. Gut spülen und rasch mit Alizarin ausfärben, durch Kleie passiren, nochmals wie das erste Mal chromiren, für Orange heiss mit Kalk behandeln, seifen.

Orange-Reserve.

2 Liter Wasser,
4 kg salpetersaures Blei,
1 „ 800 g essigsaures Natron,
1 „ 250 „ dunkelgebrannte Stärke.

Orange-Reserve.

½ Liter Wasser,
½ „ essigsaurer Kalk 20 ° B,
1 kg salpetersaures Blei,
450 g dunkelgebrannte Stärke.

Roth-Reserve.

2 Liter Natriumaluminat 33 ° B.,
1½ „ Wasser,
1 kg dunkelgebrannte Stärke.

Weiss-Reserve.

1 Liter essigsaurer Kalk 20 ° B.,
800 g dunkelgebrannte Stärke.

---

[1]) Vergl. III S. 75.
[2]) Dingl. Polyt. Journ. 241 S. 399. Wagner's Technologie 1881.

Wenn man nur Roth-Reserve mit Natriumaluminat und Weiss-Reserve aufdrucken will, so zieht man in folgendem Bade ab:

10 Liter Wasser,
400 g Wasserglas 10° B.,
1 kg Chlorammonium.

$1^1/_2$ Minuten bei 50° C., man spült die Stücke 20 Minuten und degummirt sodann zum zweiten Male 15 Minuten in einem 50° C. warmen Bade, welches 10 g Wasserglas 10° B. im Liter enthält. Man färbt rasch mit Alizarin, dämpft und seift.

XIII. Roth-Reserve mit Natriumhyposulfit-Reserve.

10 Liter Thonerdemordant 16° B.,
3 kg Gummi arabicum,
$1^1/_2$ „ Natriumhyposulfit.

Drucken, Anilinschwarz überdrucken, oxydiren und wie gewöhnlich nachbehandeln, färben, dämpfen und seifen.

Thonerdemordant 16° B.

4 kg 200 g reiner Alaun,
3 „ 600 „ holzessigsaures Blei,
6 Liter Wasser.

Eine sehr gute Reserve wird erhalten, wenn per Liter Thonerdemordant 16° B. 40 g Rhodankalium hinzugefügt werden.

XIV. Naphthylamin-Mode.

Naphthylamin-Mode kann gleichzeitig mit Anilinschwarz und Chromorange aufgedruckt werden. Nach dem Druck werden die Stücke zur Entwicklung des Anilinschwarz oxydirt und hierauf ebenso behandelt wie die Artikel Chromorange, deren Fabrikation wir oben besprochen haben.

Naphthylamin-Mode.

12 Liter Wasser,
1 kg 250 g Stärke,
1 „ 250 „ lichtgebrannte Stärke,
450 g chlorsaures Natron,
300 „ Chlorammonium kochen und nach dem Erkalten
1 Liter Ansatz für Schwarz zugeben, sodann
3 „ Traganthverdickung (100 g im Liter),
$^3/_4$ „ Glycerin,
{ $1^1/_2$ kg α-Naphtylamin,
{ 375 g Salzsäure,
{ 375 „ Salpetersäure,
1 Liter Essigsäure,
10 g Lösung von Vanadinsulfat.

Ansatz für Schwarz.

8 kg chlorsaures Kali,
8 „ Chlorammonium,
48 Liter heisses Wasser,
19 kg 200 g Weinsäure,
16 Liter warmes Wasser,
16 „ Anilinöl,
28 „ Wasser.

Absitzen lassen und abgiessen.

Vanadinsulfat.

36 g Schwefelsäure 66°,
60 „ destillirtes Wasser,
18 „ vanadinsaures Ammoniak,

erwärmen und hinzufügen

6 g helles Glycerin 28°,
12 „ Wasser,

kochen bis die Lösung blau wird,

840 g destillirtes Wasser

zugeben und erwärmen, bis die Lösung klar ist.

XV. Bister und Anilinschwarz.

Aetzfarben für Bister:

Weiss.

8 Liter Verdickung,
4400 g Zinnsalz,
2200 „ Salzsäure.

Verdickung.

3 kg Stärke,
3 „ Mehl,
12 Liter Wasser,
12 „ Traganthschleim.

Blau.

1 Liter Weiss,
50 g Tannin,
$^5/_{32}$ Methylblau (50 g im Liter).

Gelb.

750 g Stärke,
250 „ gebrannte Stärke,
3 Liter Wasser,
1 „ Kreuzbeerenextract 20°, in der Kälte
$^1/_2$ Liter Kreuzbeerenlack,
3700 g Lösung aus 1 Gewichtstheil Zinnsalz, $^1/_2$ Gewichtstheil Salzsäure.

Grün.

6 Liter Verdickung,
2760 g Zinnsalz,
2 Liter Weinsäure 30° B.,
1/2 „ Salzsäure.

Für jedes Liter Farbe
20 g Methylgrün,
5 „ Tannin hinzufügen.

Verdickung.

4 kg Stärke,
4 „ Mehl,
24 „ Wasser.

Oliv.

4 Liter Gelb,
1 „ Blau.

Grau.

8 Liter Weiss,
1 „ Lösung Grau Coupier (100 g im Liter),
200 g Tannin.

Roth.

4 Liter Weiss (frisch bereitet),
1 „ Primerose-Lack (siehe unten),
1/2 „ Curcumin-Lack. („ „)

Primerose-Lack.

1 kg zinnsaures Natron lösen in
25 „ kochendem Wasser, durch Leinwand filtriren.
Hierin auflösen
1 kg Primerose[1]. Fällen mit
5 Liter Schwefelsäure 10° B.,
umrühren, filtriren, nicht auswaschen.

Curcumin-Lack.

1 kg zinnsaures Natron lösen in
12 Liter kochendem Wasser,
filtriren, hierauf hinzufügen
4 Liter kaltes Wasser,
1 1/4 „ alkoholische Lösung von Curcumin[1].
Einige Zeit umrühren, fällen mit
4 Liter Schwefelsäure 10° B.
Auswaschen durch Zusatz von
45 Liter Wasser;
absitzen lassen, filtriren. Man erhält auf diese Weise
3400 g Curcumin-Lack.

---

[1]) Von Durand, Huguenin u. Co. in Basel und St. Fons.

Cachou.

12 Liter Verdickung für Grün,
5 kg Zinnsalz,
1500 g Salzsäure,
2 Liter Kreuzbeerenextract 30° B.,
1/2 „ Blauholzextract 20° B.,
1 „ Cochenillelack für Scharlach.

Nach dem Druck wird nicht zu stark getrocknet, die Stücke werden über Nacht verhängt und sodann in folgender Weise abgezogen.

Die Farben ohne Roth werden einfach in einer Rollenkufe durch ein schwaches Kreidebad bei 20° R gezogen und sodann auf der Continue-Waschmaschine gespült.

Die Stücke mit Roth passiren bei 20° R in einer Rollenkufe durch 1200 Liter, welche 2 g essigsaures Blei und 2 g Essigsäure im Liter enthalten. Von da gelangen die Stücke in einen zweiten kleinen Spülbottich mit Spritzrohr, werden sodann zwischen zwei Walzen ausgequetscht und sofort mit einem trockenen Mitläufer aufgerollt.

Hierauf kommen die Stücke auf den Trockencylinder. Die angegebenen Vorsichtsmassregeln sind erforderlich, um ein Auslaufen des Roths zu vermeiden; sodann werden sie mit der Anilinschwarz-Conversion Nr. XVII überdruckt.

XVI. Uni-Conversions-Bister.[1])

Ein Haupterforderniss zur Erzielung eines guten Schwarz ist ein richtiger Bister. Kopp verwendet zu dessen Herstellung Manganchlorür 12° B. Auf einem zu dunklen Bister wird das Schwarz bräunlich, wenn der Bister andrerseits zu hell oder die Anilinlösung zu concentrirt ist, resultiren Schwarz, welche leicht vergrünen.

XVII. Anilinschwarz-Conversion.

30 Liter dünne Gummilösung,
8400 g Anilinsalz,
6000 g Weinsäure.

Diese Farbe wird auf die mit Aetzfarben bedruckten bisterbraunen Stücke aufgedruckt, welche sodann einige Stunden verhängt und in einer Rollenkufe mit 9 kg Alaun in 3000 Liter Wasser abgezogen werden. Wenn 7 Stücke durchgenommen worden sind, wird das Bad zu sauer, man muss daher für jedes weitere Stück etwa 600 g essigsaures Natron zusetzen. Nach dem Verlassen dieses Bades kommt die Waare — wie bei Bister mit Roth oben angegeben — durch einen kleinen Spülbottich (wird mit trocknen Mitläufern, wenn Roth dabei ist, aufgerollt), in einer Kammer gasförmigem Ammoniak ausgesetzt, von neuem aufgerollt zwischen trockenen Mitläufern

---

[1]) So nennt man in der Druckerei das nach Lauth auf Manganbister entwickelte Schwarz. Vergl. S. 24.

und getrocknet. Die Ammoniak-Passage macht das Schwarz bläulicher, das Roth lebhafter.

In diesen Degummirkufen dauert die Durchnahme 30 Sekunden bei einer Geschwindigkeit von 100 Metern in 3 Minuten.

Die Ammoniakbehandlung dauert 2 Minuten bei einer Geschwindigkeit von 100 Metern in 10 Minuten.

E. P. berichtet[1]) über Aetzartikel der Blaufärbereien, wobei die Aetze gleichzeitig als Reserve für darüber gedrucktes Anilinschwarz dient, und empfiehlt folgende Vorschriften.

Weissätze wird bereitet wie folgt:

$^1/_2$ kg calc. Soda wird in
2 Liter Wasser gelöst,
$1^1/_2$ kg essigsaures Natron und dann
6 Liter Chromlösung von 40° B. zugegeben.

Diese Lösung wird nach Bedarf mit Traganthwasser oder Leiogomme verdickt.

Die Chromlösung stellt man her durch Auflösen von

12 kg Kaliumbichromat in
24 Liter kochendem Wasser,

wobei während des Kochens

$5^1/_2$ kg calc. Soda

langsam zugesetzt werden.

Nachdem diese Aetze als erste Farbe aufgedruckt ist, lässt man gleich das unten beschriebene Anilinschwarz folgen, wobei die noch nasse erste Farbe das Eindringen von Anilinschwarz nicht gestattet. Nach der bekannten Säurepassage erhält man auf diese Weise auf hellblauem Grund ein mit Weiss unterbrochenes schwarzes Muster. Hierbei muss eine frische, d. h. eine noch nicht in Oxydation begriffene Anilinschwarzfarbe benutzt werden.

Dies wird dadurch erzielt, dass man die Vanadiumlösung unmittelbar vor dem Druck der Farbe zusetzt.

Das Anilinschwarz wird bereitet:

I.

3 kg chlorsaures Kali werden in
35 Liter Wasser gelöst,
$6^1/_2$ kg Stärke mit
15 Liter Wasser angerührt,

eingekocht und nach dem Ausleeren, so lange noch heiss,

2 kg Salmiak

zugegeben und abkühlen gelassen.

---

[1]) Oesterreichs Wollen- und Leinen-Industrie 1891.

II.

Man mischt

6 kg Anilinöl mit
$5^1/_2$ „ Salzsäure von 19° B.,
3 Liter Wasser.

Nach dem Erkalten wird I und II gemischt.

Unmittelbar vor dem Druck setzt man der Farbe

60 ccm Vanadiumlösung

zu. Diese Lösung wird bereitet, indem

2,3 g vanadinsaures Ammoniak in
200 g Wasser und
100 „ Salzsäure

unter Erwärmen gelöst werden und nach dem Erkalten der Lösung

40 ccm Bisulfit von 34° B.

zugesetzt werden. Das Ganze wird dann auf 1 Liter gestellt.

Will man auf hellblauem, mit Schwarz schattirtem Fond hellblaue und weiss umrahmte Muster, so druckt man noch eine Blau-Reserve, bestehend aus einer mit Traganthwasser oder Leiogomme verdickten Lösung von

$2^1/_2$ kg calc. Soda,
$2^1/_2$ „ essigsaurem Natron in
10 Liter Wasser.

Auf hellblauem Indigofond wird die Reserve neben obiger Weissätze aufgedruckt, nach dem Trocknen wieder aufgerollt und mit Anilinschwarz überdruckt. Damit die Blau-Reserve nicht durch die Weissätze verunreinigt werde, muss diese immer als erste Farbe gedruckt werden.

Von Ernst Frey sind ganz kürzlich beachtenswerthe Angaben über die Färberei baumwollener Strumpfwaaren mit Anilinschwarz in der Färber-Zeitung 1891/92 S. 53 veröffentlicht worden.

Interessante Mittheilungen über die Strumpfdruckerei mit Anilinschwarz finden sich in Heft 28 (Jahrg. 1891) von Oesterreichs Wollen- und Leinen-Industrie.

KAPITEL V.

Untersuchung der wichtigsten Ausgangsmaterialien[1]).

I. Anilin.

Vollkommen reines Anilin ist eine farblose ölige Flüssigkeit, Siedepunkt bei 182° C., specifisches Gewicht 1,0265 bei 15° C. An Luft und Licht färbt es sich bald braun.

Das technische Anilinöl, welches vornehmlich zum Färben oder Drucken von Anilinschwarz dient, ist das sog. Blauöl, es wird aus dem technisch reinsten Benzol gewonnen. Es enthält gewöhnlich etwas Wasser, geringe Mengen von Ortho- und Paratoluidin, ausserdem zuweilen Ammoniak, Nitrobenzol, Nitrotoluole und schwefelhaltige Substanzen (Amidothiophen?). Nach Schultz beträgt die Menge der Verunreinigungen abzüglich Wasser gewöhnlich kaum 1/2 Procent, nach Wolff darf dieselbe 3/4 Procent nicht übersteigen.

Der Färber oder Colorist erhält durch folgende Versuche Aufschluss über die Brauchbarkeit eines Anilinöls für seine Zwecke, in erster Linie durch die

A. Probedestillation. 200 g des Anilins werden aus einem Fractionirkölbchen, welches mit einem kleinen Kühler verbunden ist, destillirt. Die Temperatur wird vermittelst eines genauen Thermometers beobachtet; die Quecksilberkugel soll sich wenig unterhalb der Stelle, wo das Rohr des Fractionirkölbchens angeschmolzen ist, befinden. Das bei 180—184° C. Destillirende wird in einem gewogenen Kölbchen aufgefangen. Es soll mindestens 96 Procent vom Gewicht des angewandten Anilins betragen.

B. Probedruck.

Verdickung.

75 g Stärke werden mit
525 „ Wasser gekocht, hierzu kommen
16 „ chlorsaures Natron, gelöst in
70 „ Wasser.

---

[1]) Bei der Ausarbeitung dieses Kapitels wurden vornehmlich folgende Werke benutzt: Dr. G. Schultz, Die Chemie des Steinkohlentheers, H. Wolff, Die Beizen, ihre Darstellung, Prüfung und Anwendung, A. Kertész, Die Anilinfarbstoffe, Dr. G. Stein, Die Bleicherei, Druckerei, Färberei und Appretur, A. M. Villon, matières colorantes.

Druckfarbe.

300 g Verdickung,
16 „ Anilinöl, gelöst in
$18^1/_2$ „ Salzsäure 21° B., verdünnt mit
20 „ Wasser. Unmittelbar vor dem Druck werden zugesetzt
$3^1/_2$ „ Schwefelkupfer in Teig (vgl. S. 94).

Nach dem Druck 36 Stunden bei ca. 30° C. feuchtwarm hängen lassen, chromiren mit einer Lösung von

$^1/_2$ g Kaliumbichromat,
$^1/_2$ „ Schwefelsäure 66° B. in
1 Liter Wasser bei 80° C.,

handwarm seifen mit 4 g Kernseife in 1 Liter Wasser, spülen, trocknen.

C. Probefärben. Bei dem Probefärben kann der gleiche Ansatz wie oben verwendet werden, statt 75 g Stärke werden nur 10 g verwendet. Strängchen ungebleichten Baumwollgarns zu je 20 g werden in der Farbmasse gut umgezogen, abgewunden, nochmals umgezogen, abgewunden, hierauf wird in der Hänge oxydirt, chromirt und geseift wie eben beschrieben.

Kertész empfiehlt folgende Vorschrift:

Für 50 g Baumwollgarn löse man
$3^1/_2$ „ des zu untersuchenden Anilinöls in
10 „ gewöhnlicher Salzsäure, die mit
10 „ Wasser verdünnt wird.

Andererseits bereite man eine Lösung von

$5^1/_2$ „ Kaliumbichromat in
500 „ kaltem Wasser,

setze die Anilinlösung hinzu und ziehe das Garn in dieser Mischung $^1/_2$ Stunde kalt um, erhöhe dann allmählich die Temperatur auf 60° C. und vollende die Ausfärbung bei dieser Temperatur. Nach gutem Waschen wird das Schwarz handwarm geseift.

Im Allgemeinen muss hervorgehoben werden, dass Probefärbung oder Probedruck gerade bei Schwarz nie ein scharfes Urtheil bezüglich der Ausgiebigkeit des Farbstoffs zu bilden gestatten. Die zuerst angegebene Probedestillation ist daher in diesem Falle stets vorzuziehen.

II. Anilinsalz.

Reines Anilinsalz oder salzsaures Anilin ($C_6H_5NH_2HCl$); krystallisirt in Nadeln oder grossen Blättern, löst sich sehr leicht in Wasser oder Alkohol und schmilzt bei 192° C.

Das käufliche Anilinsalz ist meistens in der Form farbloser oder grauer Blättchen, oder geschmolzen in Gestalt von Brocken. Es ist zu prüfen auf seinen Feuchtigkeitsgehalt, auf seinen Gehalt an reinem salzsaurem Anilin, an freier Salzsäure oder an freiem Anilin, an Kochsalz oder Chlorammonium (Salmiak).

I. Wasserbestimmung durch Trocknen von etwa 4 g im Wägegläschen über Schwefelsäure im Exsiccator bis zum constanten Gewicht.

Ein Gehalt von 2—4 Procent Feuchtigkeit findet sich auch in guten Handelssorten; es sollen aber auch solche mit 8—10 Procent Wasser vorkommen. Anilinsalz in Brocken enthält nach Wolff gewöhnlich höchstens 2 Procent Wasser.

II. Säuregehalt. Anilinsalz wird im Grossen dargestellt, indem in geräumigen Thongefässen 100 Theile Anilin mit 130—135 Theilen Salzsäure gemischt werden. Das Gemenge bleibt so lange stehen, bis es erkaltet ist und bis sich keine Krystalle mehr abscheiden. Die Mutterlauge wird abgelassen, die Krystalle werden mit einer Centrifuge abgeschleudert und in einer Trockenkammer vollständig getrocknet. Anilinsalz schliesst infolge dieser Darstellung leicht etwas freie Salzsäure ein. Zum Nachweis derselben dient Fuchsinpapier, welches man sich leicht durch Tränken von Filtrirpapier mit $^1/_{10}$procentiger Fuchsinlösung herstellen kann. Durch freie Salzsäure wird das Papier entfärbt. Methylviolett-Papier wird grün.

Die quantitative Bestimmung der freien Salzsäure gelingt nach folgendem Verfahren: Man stelle drei gleich grosse, etwa 200 cc fassende Kölbchen neben einander, in dem ersten und zweiten löse man je 50 g des fraglichen Anilinsalzes in 100 cc Wasser, in den dritten Kolben kommen 100 cc destillirtes Wasser. Hierauf füge man je 1 cc einer Lösung von 1 g Krystallviolett in 1 Liter Wasser zu jedem der drei Kolben und titrire die Lösung im ersten Kolben so lange mit $^1/_{10}$ Normalnatron, bis die Lösung, welche durch die freie Salzsäure blau geworden ist, wieder den violetten Ton der neutralen Krystallviolettlösung angenommen hat. Kolben 2 und 3 dienen zum Vergleich; bei einiger Uebung lässt sich der Endpunkt der Reaction scharf erkennen.

Der Procentgehalt des Anilinsalzes an freier Salzsäure lässt sich nunmehr leicht berechnen. 5 g Anilinsalz haben beispielsweise zur Neutralisation 10,7 cc $^1/_{10}$ Normalnatron verbraucht. Da 1 cc $^1/_{10}$ Normalnatron = 0,00365 HCl entspricht, so sind in 5 g des Anilinsalzes = 0,00365 × 10,7 = 0,039055 g HCl in 100 g des Anilinsalzes = 0,78 g HCl.

III. Gehalt an reinem Anilinsalz. Derselbe wird berechnet aus der Menge Anilin, welche durch Umsetzung mit Natronlauge aus einer bestimmten Menge des Salzes erhalten wird.

In einem graduirten, mit Glasstopfen versehenen Messcylinder von 200 cc werden 20 g des fraglichen Salzes in 40 cc heissem Wasser gelöst; hierzu fügt man eine Lösung von 7 g Aetznatron in 20 cc Wasser oder 21 g Natronlauge 30° B., sodann 30 g Kochsalz, schüttle gut, lasse abkühlen und fülle mit destillirtem Wasser bis 200 cc auf. Wenn die Temperatur 15° C. beträgt, lese man ab, wieviel cc Anilin sich abgeschieden haben. Durch Multiplication mit 5,130 erhält man in Gewichtsprocenten den Gehalt des Salzes an Anilin. 71,8 Gewichtstheile Anilin entsprechen = 100 Gewichtstheilen salzsauren Anilins, aus der Menge des Anilinöls lässt sich somit leicht die Menge von reinem salzsaurem Anilin in dem angewandten Anilinsalz berechnen.

Noch empfehlenswerther ist es, 300 g Anilinsalz in einem grossen Messcylinder, wie oben, mit Natronlauge zu zersetzen, das abgeschiedene

Anilinöl zu messen, dann im Scheidetrichter von der Salzlösung zu trennen, mit einigen Stücken Chlorcalcium über Nacht zu trocknen und, wie früher bei Anilin angegeben, zur Probedestillation zu verwenden.

III. Chlorsaures Kali (ClO_3K).

In reinem Zustande in Form luftbeständiger Blättchen oder Tafeln oder eines Krystallmehls. Die Lösung soll weder sauer noch alkalisch reagiren. Löslichkeit:

in 16 Theilen kaltem,
„ 3 „ siedendem Wasser.

Die Prüfung auf Reinheit kann in folgender Weise vorgenommen werden[1]): Man bereite sich eine Auflösung von 3 g des chlorsauren Kalis in 60 cc Wasser; 10 cc derselben sollen durch 10 cc Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt oder gefärbt werden (infolge der Ausscheidung von metallischen Verunreinigungen, namentlich von Blei). In weiteren je 10 cc der Lösung dürfen durch salzsaures Ammoniak keine Kalksalze, durch salpetersaures Silber keine Chloride, wie Calciumchlorid und Kaliumchlorid, nachweisbar sein. Eine etwaige Verfälschung mit Nitraten, z. B. mit Salpeter, welche zuweilen vorkommen soll, wird nachgewiesen durch den entstehenden Ammoniakgeruch, wenn 1 g des fraglichen Salzes im Probirrohr mit 5 cc Natronlauge, $^1/_2$ g Zinkfeile und $^1/_2$ g Eisenfeile erwärmt wird.

Zur Anilinschwarzbildung sind theoretisch 31,7 Procent des Anilinsalzgewichts an chlorsaurem Kali erforderlich[2]), wenn man folgende Formel zu Grunde legt:

$$C_6H_5NH_2 + O = H_2O + C_6H_5N$$

(C_6H_5N als einfachster Ausdruck für die Anilinschwarzbase).

In der Praxis wird man selten weniger wie 40 Procent Chlorat anwenden.

IV. Chlorsaures Natron (ClO_3Na).

Kommt in farblosen Krystallen in den Handel; 1 Theil braucht zu seiner Lösung nur 1 Theil kaltes Wasser, während chlorsaures Kali, wie schon erwähnt, 16 Theile kaltes Wasser erfordert. 87 Theile reines Natriumchlorat können 100 Theile reines Kaliumchlorat ersetzen. Da sich das letztere oft krystallinisch aus den Farben abscheidet, wird es jetzt häufig durch das Natriumsalz ersetzt. Die Prüfung erfolgt nach den bei Kaliumchlorat gegebenen Vorschriften. Ausserdem ist eine Bestimmung des Feuchtigkeitsgehalts angezeigt.

V. Kaliumbichromat ($Cr_2O_7K_2$).

Kommt in sehr reinem Zustande, gewöhnlich in rothen, grossen, wasserfreien triklinen Prismen in den Handel, löst sich in etwa 10 Theilen

---

[1]) Kommentar zum Arzneibuch für das deutsche Reich, J. Springer 1891, Bd. II, S. 138.

[2]) Vgl. Henri Schmid, Ueber Anilinschwarz, Färber-Zeitung 1890/91, S. 95.

kaltem Wasser. Eine Prüfung auf Reinheit ist in den meisten Fällen überflüssig. Ed. Lauber machte kürzlich auf eine Verfälschung mit dem billigeren Natriumbichromat aufmerksam[1]). Zum Nachweis derselben empfiehlt er, einige der an ihrer feuchten Aussenseite leicht kenntlichen Krystalle des Natriumbichromats und in gleicher Weise unverdächtige Krystalle des Kalisalzes herauszulesen und eine jede der beiden Proben in der fünffachen Menge kochenden Wassers zu lösen. Bei dem Erkalten der beiden Lösungen scheidet sich das Kaliumbichromat zum grossen Theil pulverförmig ab, während die Lösung des Natronsalzes vollkommen klar bleibt.

VI. Natriumbichromat ($Cr_2O_7Na_2 + 2H_2O$).

Krystallisirt ebenfalls in rothen Prismen, welche sich in der oben angegebenen Weise von dem Kalisalze unterscheiden lassen. 100 Theilen chemisch reinen Kaliumbichromats entsprechen 101,6 Theile reinen Natriumbichromats. Der Gehalt an letzterem wird am einfachsten durch Titriren mit Eisenoxydul-Ammoniak festgestellt. (Vgl. F. Mohr, Lehrbuch der Titrirmethode, IV. Aufl., S. 260.)

Prüfung und Untersuchung von Anilinschwarz-Färbungen.

Die Prüfung von Anilinschwarz-Färbungen auf ihre Güte und Echtheit wird in vielen Fällen auf die Fragen beschränkt: russt die Färbung nicht ab? bis zu welchem Grade hat die Faser durch das Färben an Festigkeit eingebüsst? und: vergrünt die Färbung nicht durch Einwirkung von schwefliger Säure? Irrthümlicher Weise wird vielfach angenommen, dass die mehr oder minder grosse Veränderung einer Färbung durch schweflige Säure stets auch einen Rückschluss auf die Echtheit der Färbung gegen die Einflüsse der Witterung gestatte. Dies trifft aber nicht zu. Beispielsweise hat sich eine Färbung nach Monnet's Verfahren (mit Anilin und Paraphenylendiamin, vergl. Nr. 18 der Mustertafeln) bei dreimonatlicher Einwirkung der Witterung (Juli bis September) stärker verändert, als das nur mit Anilinsalz hergestellte Muster Nr. 20; dieses vergrünt dagegen durch schweflige Säure ziemlich stark, während Monnet's Schwarz nur einen etwas bräunlicheren Ton annimmt.

Nach dem Verhalten einer Färbung gegen schweflige Säure kann somit nicht ohne weiteres auf die Wetterechtheit geschlossen, sondern diese muss direct festgestellt werden. Die Muster Nr. 16—32 der Mustertafeln wurden auf ihre Vergrünlichkeit durch schweflige Säure geprüft, indem ein Bad aus

20 cc Natriumbisulfit 38 ° B.,

---

[1]) Färber-Zeitung 1890/91, S. 296.

20 cc Salzsäure 21 ⁰ B.,
500 „ kalten Wassers

hergestellt und damit Proben der Färbungen im Probirglase übergossen und 10 Minuten stehen gelassen wurden. Die Muster wurden sodann gründlich mit destillirtem Wasser gespült und getrocknet.

Sämmtliche Proben sind nicht stark vergrünt. In dem nachstehenden Verzeichniss bedeutet A keine oder sehr unbedeutende Veränderung, D die stärkste Veränderung, die Faser ist aber immer noch grünlich schwarz oder dunkelgrün und die Veränderung vornehmlich in der Uebersicht wahrnehmbar, die mit B bezeichneten Muster verhalten sich nicht ganz so gut wie A, die mit C etwas besser wie D.

Anilinschwarz-Färbungen (Nr. der Mustertafeln)	Verfahren	Widerstand gegen schweflige Säure
17	Boboeuf	D
18	Monnet	A
19	Höchster Farbwerke	A
20	L. vgl. S. 69.	D
21	„	D
22	„	C
23	Hermsdorf	C
24	Wolf	C
25	Cassella	A
26	„	A
27	Anilinschwarz u. Diaminschwarz	B
28	Anilinschwarz mit salpetersaurem Eisen	B
29	Kertész	B
30	L. auf Halbseide	C
31	Lohmann	D
32	„	D

Da es in vielen Fällen von Interesse ist, zu wissen, mit welchem Farbstoff ein bedrucktes oder gefärbtes schwarzes Muster hergestellt ist, so mögen hier einige charakteristische Reactionen der Farbstoffe, welche dabei in Frage zu kommen pflegen, in tabellarischer Anordnung angeführt sein[1]).

[1]) Für Unterstützung bei der Ausarbeitung dieser Tabelle sind wir Herrn Alex. Rusterholz zu Dank verpflichtet.

Die verwendeten Reagentien sind die folgenden:

1. Verdünnte Salzsäure { 1 Theil Salzsäure 21° B., 10 Theile Wasser.
2. Sodalösung { 5 Theile calcin. Soda, 100 „ Wasser.
3. Zinnsalz und Salzsäure zu gleichen Theilen.
4. Weingeist 90 %.

Sämmtliche Prüfungen wurden in der Weise gemacht, dass kleine Proben der fraglichen Färbungen mit dem Reagens im Probirglase zunächst in der Kälte geschüttelt wurden, eine etwaige Einwirkung bemerkt und sodann erwärmt wurde. Um die Veränderung der Faser zu beobachten, wurde dieselbe ausgewaschen, zwischen Filtrirpapier abgepresst, getrocknet und mit dem ursprünglichen Muster verglichen.

	Schwarz Monnet Anilin, Phenylendiamin (Nr. 18 der Mustertafeln)	Schwarz (Nr. 20 der Mustertafeln)	Schwarz aus 50 % Orthotoluidin u. 50 % Paratoluidin (Nr. 25 der Mustertafeln)	Anilinschwarz und Diaminschwarz RO. (Nr. 27 der Mustertafeln)	Anilinschwarz und diazotirtes Schwarz (Nr. 26 der Mustertafeln)	Diazotirtes Schwarz (Metaschwarz)	Blauholzschwarz	Schwarz aus Alizarin und Methylenblau[1])	Benzoschwarz	Alizarinschwarz (Naphtazarin)
Verdünnte Salzsäure	kalt: unverändert; heiss: Flüssigkeit röthlich, auf Zusatz von Natronlauge kaum verändert	unverändert	heiss: Flüssigkeit roth, mit Natronlauge übersättigt u. erhitzt: bräunlich, Bildung eines farblosen Niederschlags	heiss: Flüssigkeit fahlroth, mit Natronlauge übersättigt: hell bräunlich	heiss: Flüssigkeit bräunlich, mit Natronlauge übersättigt u. gekocht: Flüssigkeit bläulich roth	heiss: Flüssigkeit erhält schwach röthlichen Schein, auf Zusatz von Natronlauge entfärbt	kalt: Flüssigkeit roth, Faser missfarbig. Flüssigkeit mit Ammoniak dunkler	heiss: Flüssigkeit intensiv grün[2]), auf Zusatz von Natronlauge lebhaft violett	unverändert	kalt: Flüssigkeit blass rothviolett, heiss: intensiv rothviolett; mit Natronlauge übersättigt: intensiv reinblau.
Soda 5 %	unverändert	unverändert	unverändert	unverändert	unverändert	unverändert	heiss: Flüssigkeit gelbbraun, auf Zusatz von Säure hellgelb	heiss: Flüssigkeit rothviolett, angesäuert: grün	heiss: Flüssigkeit lebhaft carmoisinroth, auf Zusatz von Säure fast entfärbt (hellviolett)	kalt: Flüssigkeit blassblau, heiss: tiefer blau, angesäuert röthlich
Zinnsalz und Salzsäure	warm: Flüssigkeit braun, Faser dunkelbraun	warm: Flüssigkeit braun, Faser dunkelbraun	warm: Flüssigkeit bräunlich, Faser braun	warm: Flüssigkei bräunlich-gelb, Faser schmutzig hellbraun	warm: Flüssigkeit braun, Faser dunkelrothbraun	warm: Flüssigkeit röthlich, Faser nach längerem gelindem Erwärmen: hellgrau	kalt: Flüssigkeit intensiv carmoisinroth, Faser schmutzig roth	kalt: Flüssigkeit gelb, Faser gelbbraun, warm: Faser entfärbt	kalt: Faser blaugrau, warm: entfärbt, Flüssigkeit farblos	kalt: Flüssigkeit intensiv gelb, warm: Flüssigkeit bräunlich gelb, Faser braun
Weingeist	heiss: Flüssigkeit erhält dunkelvioletten Schein	unverändert	heiss: Flüssigkeit braun, mit Salzsäure versetzt: rothviolett	heiss: Flüssigkeit hellbraun, auf Zusatz von Säure rothviolett	heiss: Flüssigkeit bräunlich, auf Zusatz von Säure unverändert	heiss: Flüssigkeit blassviolett	unverändert	heiss: Flüssigkeit grünblau, auf Zusatz von Säure grünlicher	heiss: intensiv rothviolett, mit Natronlauge versetzt roth	heiss: blass rothviolett, mit Natronlauge versetzt: blau

[1]) Vgl. Henri Schmid, Färber-Zeitung 1890/91, S. 347.

[2]) Methylenblau wird gelb, Alizarin blau; Blau + Gelb = Grün.

Erläuterungen zu den Mustertafeln.

TAFEL I.

Nr. 1. Schwarz mit Schwefelkupfer.

{ 12 Liter Wasser,
1875 g Weizenstärke,
750 „ dunkel gebrannte Stärke,
500 „ Natriumchlorat,
1500 „ Anilinsalz,
90 „ Anilin,
830 „ Schwefelkupfer in Teig.

Zuerst den Kleister mit chlorsaurem Natron kochen, dann das Anilin und Anilinsalz hinzugeben, das Schwefelkupfer erst nach dem Erkalten.

Eine Minute im Mather-Platt oxydiren, dann durch Soda (100 g Krystallsoda oder entsprechend Solvay-Soda im Liter) heiss passiren.

Schwefelkupfer-Paste.

20 Liter Natronlauge von 36° B.,
5 kg Schwefelblumen.

In der Kälte gut mischen, 3 Tage stehen lassen, bis aller Schwefel gelöst ist. Dann kochend lösen

24 kg Kupfervitriol in
200 Liter Wasser

und die obige Schwefelnatriumlösung hinzufügen. Auf flachem Leinwandfilter fünfmal auswaschen mit heissem Wasser. Giebt 37 kg Paste.

Nr. 2. Schwarz wie Nr. 1 und Alizarinroth.

Aufdrucken, durch den Mather-Platt, dann durch Ammoniakgas passiren, endlich dämpfen.

Nr. 3. Schwarz mit Ferrocyananilin.

{ 13 Liter Stärke (200 g im Liter),
1 „ Traganth (60 g im Liter),

1000 g Anilinsalz,
150 „ Anilin,
2000 „ Ferrocyananilin in Teig,
150 „ Essigsäure,
900 „ Natriumchlorat.

Drucken. Durch den Mather-Platt passiren, 20 Minuten ohne Druck dämpfen. (Auch länger, wenn Farben dabei sind, die längeres Dämpfen verlangen.) Eventuell durch reines Wasser passiren oder durch Soda, oder seifen.

Ferrocyananilin in Teig.

8 kg Anilinsalz, gelöst in
5 Liter siedendem Wasser,
4.800 kg Ferrocyankalium, gelöst in
10 Liter Wasser.

Mischen. Erkalten lassen. Niederschlag auf flachem Filter sammeln. 12 Stunden abtropfen lassen.

Nr. 4. Schwarz mit Ferrocyananilin und Alizarinroth.

Wie Nr. 3, mit Dampfroth verbunden.

Nr. 5. Schwarz mit Vanadin.

Wie Nr. 1, nur werden statt 830 g Schwefelkupferpaste
42 g Vanadinlösung genommen.

Vanadinlösung.

10 g vanadinsaures Ammoniak,
100 „ Salzsäure von 21° B.,
1 Liter Wasser. (S. den Zusatz am Schluss des Werkes.)

Nr. 6. Schwarz mit Bleichromat.

1750 g Weizenstärke,
750 „ dunkel gebrannte Stärke,
12 Liter Wasser,
500 g chlorsaures Natron,
1 Liter Bleichromat (Chromgelb) in Teig,
1500 g Anilinsalz.

Nach dem Erkalten beizufügen
30 g Schwefelkupfer in Teig,
auf je 1 Liter Farbe.

Bleichromat in Teig.

10 kg Kaliumbichromat, gelöst in 30 Liter Wasser;
30 „ essigsaures Blei (Bleizucker), gelöst in
30 Liter Wasser.

Auf flachem Filter filtriren, abtropfen lassen; den Niederschlag auf dem Filter mit heissem Wasser auswaschen. Die Paste auf 35 kg einstellen. Drucken. Durch den Mather-Platt passiren. Durch Soda passiren, hierauf wie Nr. 1 behandeln. — Wenn gleichzeitig Dampffarben da sind, Mather-Platt, Ammoniak, dämpfen, seifen.

Vergl. den auf die Darstsellung billigen Bleichromats bezügl. Zusatz am Schluss des Werkes.

Nr. 7. Schwarz mit Bleichromat auf Türkischroth.

Schwarz wie Nr. 6 auf mit Alizarin gefärbter Waare.

Nr. 8. Schwarz mit Schwefelkupfer und Weissreserve.

Schwarz mit Schwefelkupfer wie Nr. 1.

Reserve:

10 Liter Lösung gebrannter Stärke (600 g pro Liter),
8 Liter Aetznatron von 36° B.

Reserve drucken, trocknen, hierauf das Schwarz drucken und durch den Mather-Platt passiren.

TAFEL II.

Nr. 9. Foulardirschwarz mit Ferrocyananilin und Weissreserve.

24 Liter Wasser,
1000 g Anilinsalz,
150 „ Anilin,
2000 „ Ferrocyananilin in Paste,
900 „ chlorsaures Natron,
150 „ Essigsäure.

Trocknen. Die Reserve von Nr. 8 als Aetze aufdrucken (vor dem Entwickeln), durch den Mather-Platt passiren. — Mit der Aetze kann man Albuminfarben aufdrucken.

Nr. 10. Foulardirschwarz mit Weissätze.

Klotzbrühe.

700 g chlorsaures Natron,
7000 „ Wasser,
1400 „ Anilinöl, }
1300 „ Salzsäure 21° B., }
35 „ Anilinöl, }
35 „ Essigsäure 6° B., }
875 „ Ferrocyananilin, }
7000 „ Wasser, }
500 „ Ferrocyankalium, }
3500 „ Wasser, }

Trocknen, waschen.

Ferrocyananilin.

2500 g Anilinöl, } kalt,
2500 „ Salzsäure 21° B., }
3000 „ Ferrocyankalium, }
6000 „ Wasser. }

Weissätze.

5000 g Gummiverdickung 1 : 1,
4000 „ essigsaures Natron,
4000 „ Natronlauge 36° B.,

2000 g Dextrinverdickung 1 : 1,
1000 „ Zinkweiss,
60 „ Ultramarin,
400 „ Bisulfit 36° B.

Zwei- bis dreimal durch den Mather-Platt passiren, chromiren, waschen. Folgende einfachere, bewährte Vorschrift für Aetzfarben auf Anilinschwarz findet sich in der Vorschriftensammlung der Höchster Farbwerke, welchen wir auch das andere Recept verdanken.

Klotzbrühe.

310 g chlorsaures Kali,
8300 „ Wasser,
830 „ Ferrocyankalium,
540 „ Anilinsalz,
20 „ Anilinöl.

Pflatschen, vorsichtig trocknen; auf die wieder aufgerollte Waare können weisse und bunte Aetzfarben gedruckt werden, z. B.

Weissätze.

2380 g gebrannte Stärke,
143 ccm Wasser,
3810 g essigsaurer Kalk 16° B.,
1190 „ essigsaures Natron kryst.,
1190 „ Natronlauge 20° B.

Den anderen Farben (Ultramarin, Zinnober, Chromgelb, Guignetgrün etc.), welche mit Albumin verdickt werden, setzt man 100 bis 150 g kryst. essigsaures Natron pro Kilo Farbe zu. Die Behandlung ist dieselbe wie bei Uni-Schwarz.

Nr. 11. Foulardirschwarz, Weissätze (Kertész).
Vorschrift S. 44.

Nr. 12. Schwarz mit Eisenchlorat auf Moleskin.
Das Princip des Verfahrens ist in dem S. 48 wiedergegebenen Brief von Albert Schlumberger mitgetheilt. Es enthält Eisenchlorat.

Nr. 13. Anilinschwarz in Teig und Russschwarz.

500 g Russschwarz (Noir de fumée),
500 „ Anilinschwarz in Teig (Fabriques de produits chimiques de Thann et Mulhouse),
2 Liter Wasser,
2 „ Traganthschleim,
4 „ Albuminverdickung.

Drucken, dämpfen, seifen.

Nr. 14. Anilinschwarz auf Satin.

19 kg Weizenstärke,
68 Liter Wasser,
36 „ Traganthschleim,

1.5 Liter Tournantöl,
5 kg chlorsaures Kali,
5 „ chlorsaures Natron,
21 „ 600 g Anilinsalz,
12 „ Essigsäure,
10 „ 200 g Ferrocyankalium.

Drucken. Durch den kleinen Mather-Platt passiren; chromiren mit 40 g Bichromat im Liter, seifen, trocknen.

Nr. 15. Anilinschwarz auf Halbseide.

(Verfahren der Farbenfabrik von K. Oehler in Offenbach.)

420 g Traganthschleim (1 : 20),
480 „ Verdickung aus hellgebrannter Stärke 1 : 5, mit
1200 „ Wasser verdünnen und zum Kochen erhitzen. Zusetzen
400 „ Weizenstärke, angerührt mit
800 „ Wasser. Gut verkochen und zusetzen
144 „ chlorsaures Kali. Nach erfolgter Lösung kalt rühren und zusetzen
360 „ salzsaures Anilin ANCXI von K. Oehler, gelöst in
200 „ Wasser.
Unmittelbar vor dem Gebrauche einrühren
180 „ Schwefelkupfer in Teig von 20 % Trockengehalt.

Durchsieben, drucken und 16—18 Stunden bei 30/33 Psychrometer-Graden oxydiren. Hierauf durch Kaliumbichromat, 10 g im Liter, bei 70 ° C. 1 Minute lang passiren und gut spülen. Schliesslich mit Marseiller Seife, 5 g im Liter bei 75 ° C., 20—30 Minuten lang seifen und nochmals spülen.

(Das Verfahren giebt auch im Baumwolldruck gute Resultate, nur hat man dann bei ca. 25/28 Psychrometergraden zu oxydiren.)

Nr. 16. Naphtylamin-Mode.

Stammfarbe.

7 Liter Wasser,
700 g Weizenstärke,
700 „ hellgebrannte Stärke,
4 Liter Traganthschleim (60 g im Liter),
1800 g α-Naphtylamin,
800 „ Essigsäure 40 %,
480 „ chlorsaures Kali,
460 „ Chlorammonium,
480 „ Rüböl.

Eisenlösung.

2 Liter gebrannte Stärkelösung (600 g im Liter),
100 g Essigsäure 40 %,
50 „ Salpetersäure 36 ° B.,
100 „ Eisenchlorür 40 ° B.

Druckfarbe.

10 Liter Stammfarbe,
10 „ Eisenlösung,
$3^{3}/_{4}$ „ Schwarz Nr. 1, aber ohne Schwefelkupfer.

Im Mather entwickeln. Reserve wie bei Nr. 8.

TAFEL III.

Nr. 17. Schwarz nach Boboeuf.

Die genaue Vorschrift findet sich S. 54.

Nr. 18. Schwarz nach Monnet.

Vorschrift S. 68.

Nr. 19. Anilinschwarz auf Baumwollgarn.

Verfahren der Farbwerke vormals Meister Lucius u. Brüning in Höchst a. M.

3 Liter Wasser,
340 g Chlorammonium,
250 „ chlorsaures Kali,
150 „ Kupfervitriol.

Jede Substanz wird für sich gelöst, nach dem Erkalten werden die Lösungen zusammengegossen und für jedes Liter

84 cc Anilin,
66 „ Salzsäure 23° B.

in der Kälte zugegeben.

Das trockene Garn wird nun mit obiger Mischung gut imprägnirt, gewunden und bei 25° C. und 21° Feuchtigkeit 24 Stunden verhängt. Wenn nothwendig, lässt man noch 12 Stunden bei 30° C. und 25° Feuchtigkeit hängen. Man bringt nun das dunkelgrün gewordene Garn in ein 40° C. warmes Bad, welches auf 50 kg Garn 2,7 kg Chromkali und 150 g Schwefelsäure enthält. Man zieht eine halbe Stunde um. Nun wird kalt gewaschen. Dann zieht man das Garn 1 Stunde in einem kochenden Bade langsam um, welches auf 1000 Liter Wasser $^{1}/_{2}$ Liter Salzsäure 23° B. enthält. Hierauf wäscht man und bringt es auf ein handwarmes Bad, welches für 50 kg Garn $^{1}/_{2}$ kg calcinirte Soda enthält. Nun wäscht man wieder, schleudert und trocknet. Das trockene Garn wird hierauf mit einer kalten Lösung von chlorsaurem Aluminium (1 : 60) gut getränkt, kalt getrocknet, $^{1}/_{4}$ Stunde ohne Druck und $^{1}/_{2}$ Stunde bei 1 Atm. Druck gedämpft. Man nimmt dann durch ein starkes Seifenbad, dem man etwas Schweinefett zusetzt. Das Schwarz ist unvergrünlich.

Chlorsaures Aluminium 1 : 60.

I 88 g chlorsaures Baryum,
1,5 Liter Wasser,

II 26 g Aluminiumsulfat,
1,5 Liter Wasser.

I und II werden für sich gelöst und heiss zusammengegossen. Das chlorsaure Aluminium wird durch Filtriren von dem gleichzeitig gebildeten schwefelsauren Baryt getrennt.

Nr. 20, 21 und 22. Schwarz L.

Genaue Vorschrift S. 69.

Nr. 23. Schwarz (sog. Diamantschwarz) von Louis Hermsdorf.

Wir verdanken das Muster Herrn K. Schlatter, Director der Schwarzfärbereien von Louis Hermsdorf in Chemnitz. Verfahren unbekannt.

Nr. 24. Schwarz (sog. Diamantschwarz) von Gebr. Wolf.

Die Färbung ist wie die vorhergehende unvergrünlich und schmutzt nicht ab. Wir verdanken das Muster den Herren Gebr. Wolf in Naundorf bei Crimmitschau.

Nr. 25. Schwarz mit Paratoluidin und Orthotoluidin.

Gefärbt wie Nr. 20 nach Vorschrift S. 69. Anstatt 1 kg Anilinsalz wurden angewendet

554 g salzsaures Paratoluidin und
554 „ salzsaures Orthotoluidin. (Vgl. S. 74.)

Nr. 26. Anilinschwarz und diazotirtes Schwarz.

(Verfahren der Farbenfabrik von Leop. Cassella & Co.)

50 kg Baumwollzwirn.

Man färbt eine Stunde kochend mit

$1^3/_4$ kg Diaminschwarz BO (Leop. Cassella & Co.),
$7^1/_2$ „ Glaubersalz,
$2^1/_2$ „ Soda

in etwa der 15fachen Wassermenge vom Gewichte des Garnes, spült in kaltem Wasser und stellt auf ein kaltes Bad, enthaltend

$1^1/_2$ kg Natriumnitrit,
$4^1/_2$ „ käuflicher Salzsäure 20° B.

Man zieht wenige Male um, hebt heraus, spült in kaltem Wasser und geht sofort auf das Entwicklungsbad, das auf 100 Liter Wasser etwa

2 Liter Phenylendiaminlösung

und für je 10 kg Baumwolle

1 Liter Phenylendiaminlösung

enthält. Man zieht einige Male um, bis die Farbe nicht mehr dunkler wird und wäscht hierauf in kaltem Wasser, windet gut ab und imprägnirt die Garne mit Anilinbeize $2^1/_2$° B., hergestellt wie folgt:

1500 g chlorsaures Natron werden in
10 Liter Wasser

gelöst und ebenso

1740 g Salmiak in
10 Liter Wasser.

Hierauf mischt man

2740 g Anilinöl mit

2740 „ Salzsäure von 17° B. (verdünnt mit 5 Liter Wasser).

Diese 3 Lösungen werden vermischt und, wenn kalt,

75 g Kupfervitriol in

1½ Liter Wasser gelöst zugegeben.

Das Ganze auf 150 Liter verdünnt, ist die Anilinbeize 2½° B.

Das Imprägniren geschieht entweder auf Passirmaschinen oder auch mit der Hand, indem man die Garne pfundweise durch die Beize nimmt. Sehr gutes und gleichmässiges Abwinden oder Ausschleudern, das aber nicht zu weit getrieben werden darf, ist nun nöthig, um ein nachheriges egales Oxydiren zu ermöglichen.

Das Oxydiren geschieht bei 28—35° R., entweder im Raume oder besser auf Maschinen. Nach dem Oxydiren wird durch ein lauwarmes Bad mit ca. 5% Seife (vom Gewicht des Garns) passirt, gespült und getrocknet; fertig.

Die Farbbäder werden zweckmässig aufgehoben, da sie nie vollständig ausgezogen sind, ebenso das Nitritbad, das bei weiterem Gebrauch nur ⅓ der angegebenen Mengen benöthigt, und auch das Entwicklungsbad, das nach einmaligem Ansatz für weitere Partieen nur 1 Liter Entwickler pro 100 Liter Wasser zugesetzt erhält.

Nr. 27. Anilinschwarz und Diaminschwarz RO.

I. Färben in 10 kg Garn. Grundiren in einem Bad aus

200 Liter Wasser,

200 g Diaminschwarz RO (Leop. Cassella & Co.),

100 „ Türkischrothöl,

1½ kg Glaubersalz.

1 Stunde kochen; spülen.

II. Überfärben mit dem S. 69 beschriebenen Anilinschwarz, zu welchem aber geringere Mengen Anilinsalz, Chlorat und Schwefelkupfer Verwendung finden.

Die Farbmasse ist zusammengesetzt wie folgt:

400 g Stärke werden mit

5 Liter Wasser verkocht, hierzu kommen

400 g chlorsaures Natron, gelöst in

3 Liter Wasser,

67 g Schwefelkupfer in Teig (Darstellung siehe Erläuterungen zu Nr. 1),

800 „ Anilinsalz, gelöst in

2 Liter Wasser.

Diaminschwarz ist sehr gut als Untergrund oder Aufsatz für Anilinschwarz geeignet. Elfwöchentliche Einwirkung der Witterung (November bis Januar) hat eine Diaminschwarzfärbung sehr gut ausgehalten. Wenn eine Färbung mit Diaminschwarz RO allein bei 80° C. stark

geseift wird, verändert sie sich nicht. Mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure bei 80 ° C. wie eine Anilinschwarzfärbung chromirt, nimmt sie einen röthlichen Ton an, welcher bei der Behandlung mit 20 Theilen Natriumbisulfit, 20 Theilen Salzsäure 21 ° B., 500 Theilen Wasser in der Kälte sich nicht verändert. Da Anilinschwarzfärbungen mit Bisulfit in der angegebenen oder in ähnlicher Weise auf „Vergrünlichkeit“ geprüft zu werden pflegen und jedes reine Anilinschwarz dabei mehr oder weniger grünlich wird, so liegt der Vortheil des röthlichen Diaminschwarz-Untergrundes, welcher den grünen Ton des veränderten Anilinschwarz deckt, auf der Hand. (Lehne, Färber-Zeitung Jahrgang 1890/91, S. 14.) Ueber die Verwendung von Diaminschwarz berichtet auch A. Kertész ebenda S. 17 und 380, Ed. Weiler, ebenda S. 22.

Nr. 28. Anilinschwarz auf Baumwoll-Satin.

Man bereitet die drei folgenden Lösungen:

I. 10 kg Anilin,
9 „ 500 g Salzsäure 21 ° B.,
1 „ 600 „ Weinsäure,
63½ Liter Wasser.

II. 2 kg. 150 g salpetersaures Eisen 50 ° B.,
24 Liter Wasser.

III. 28 kg 750 g Wasser,
3 „ 240 „ chlorsaures Kali,
2 „ 150 „ Chlorammonium,
2 „ 150 „ Kupfervitriol.

Man mischt die drei Lösungen vor dem Gebrauch kalt, foulardirt, passirt durch die hot flue, wäscht, chromirt, entsäuert, wäscht und seift.

Nr. 29. Anilinschwarz von Kertész.

Vorschrift S. 50. (Im Mather entwickelt, gewaschen, ohne zu chromiren.)

Nr. 30. Schwarz L auf Halbseide.

Vorschrift S. 69.

Nr. 31. Anilinschwarz nach Aug. Lohmann.

I. Präparation mit Schwefelkupfer. Der Baumwollstoff wird zunächst zweimal auf der Paddingmaschine mit Schwefelkupfer präparirt; in den Trog der Maschine kommen 1 Liter einer Lösung von 15 kg Kupfervitriol in 50 Liter Wasser und 1 Liter einer Lösung von 10 kg Schwefelkalium in 50 Liter Wasser. (Nach zweimaligem Gebrauch ist der Trog frisch zu beschicken.)

II. 10 kg Anilinöl (spec. Gew. 1,024) werden in einer starken Steingutschale mit 10 kg Salzsäure von 18 ° B. so lange gerührt, bis die Lösung auf etwa 20 ° R. abgekühlt ist. Ein zu schnelles Eingiessen der Säure ist hierbei zu vermeiden. In einem Holzgefäss werden

20 kg Anilinsalz mit etwa 60 Liter kochendem Wasser aufgelöst und nach dem Erkalten beide Lösungen gut gemischt. (Das gleiche Resultat wäre zu erhalten, wenn man im Ganzen 24 kg 380 g Anilinöl und 26 kg Salzsäure zusammengäbe. Das Anilin bleibt theilweise ungesättigt, was für die Schonung der Faser vortheilhaft ist.)

III. 15 kg chlorsaures Kali werden in 50 Liter Wasser, 8 kg Chlorammonium in 30 Liter Wasser, $2^1/_2$ kg Weizenstärke in 10 Liter Wasser gelöst, beide Lösungen der ersten nach dem Erkalten zugefügt und gut gemischt. Man misst nun mit dem Aräometer und giebt soviel Wasser zu, bis man eine Beize von 12 ° B. erhalten hat. Man erhält so einen Ansatz von etwa 200 Liter, welcher an einem kühlen Orte unter Verschluss aufzubewahren ist. Die eben mit Schwefelkupfer präparirte Waare passirt jetzt die in der Paddingmaschine auf 9 ° B. eingestellte Beize zweimal, worauf nach der ersten Passage dieselbe durch Zugiessen der 12grädigen Beize auf 9 ° wieder eingestellt wird. Da durch den Druck der oberen Walze der Maschine die überschüssige Beize in den Trog zurücktritt, so ist dieselbe stets wieder zu verwenden.

Sind diese Arbeiten geschehen, so schreitet man zur eigentlichen Oxydation in der Kammer, wo die Farbe zur Entwicklung gelangt. Die Temperatur, welche bei dieser Entwicklung eingehalten werden muss, darf 50 ° nicht übersteigen, und die Feuchtigkeit darin ist mittelst Einströmen von Wasserdämpfen genau zu reguliren. Die Waare, welche Anfangs weiss in die Kammer eintrat, verlässt dieselbe nach Verlauf etwa 1 Stunde dunkelgrün.

Um die schwarze Farbe zur vollkommenen Entwicklung zu bringen und sie unvergrünlich zu machen, wird die Waare in dem bekannten Aufsetzkasten oder Jigger mit 4 % Chromkali und $^1/_2$ % Schwefelsäure (vom Gewicht der Waare) bei 40 ° R. behandelt. Hierauf wird die Waare gut gespült und mit Seife und Soda gereinigt. Man erhält auf diese Weise ein schönes, tiefes Schwarz, welches echt gegen Licht, Säure und Alkalien ist.

Nr. 32. Anilinschwarz auf Halbseide (Aug. Lohmann).

Bei halbseidenen Stoffen unterbleibt das Grundiren mit Schwefelkupfer. Dagegen wird vor Gebrauch der Beize auf jede Post $^1/_2$ Liter einer Lösung von 2 kg Grünspan in 15 Liter Essigsäure in die Paddingmaschine zugesetzt. Die Behandlung ist sonst genau dieselbe wie bei der Baumwolle (vgl. Nr. 31). Nach der Oxydation ist anzurathen, die Stücke noch 6—8 Stunden in einem Raume bei 25 bis 30 ° R. aufzubewahren, wodurch der Seide ein höherer Glanz und grössere Echtheit gegeben wird.

Bei den schweren halbseidenen Stoffen, wie Atlas, Satin u. s. w., ist es empfehlenswerth, die Seide noch zu überfärben, da dieselbe sonst in der Farbe zu leer bleiben würde. Zu diesem Zwecke behandelt man die Stoffe 1 Stunde lang in einer 2procentigen Kupfervitriol-

und 5procentigen Eisenvitriollösung bei 50° R. Hierauf wird kalt gut gespült und mit Blauholz und Seife ausgefärbt, bis man die gewünschte Nüance erzielt hat. Um ein Blauschwarz zu erhalten, ist es zu empfehlen, die Seide mit 1% Reinblau und Essigsäure bei 50° bis 60° zu übersetzen.

Ein Zusatz von Diamantfuchsin oder Methylenblau zum Seifenbade erleichtert das Nüanciren. Hierauf wird die Waare getrocknet und appretirt.

Zusätze.

Seite 39, Zeile 22. Die Thatsache, dass die Rhodansalze durch Sauerstoffverbindungen des Chlors in Persulfocyan übergeführt werden, war schon längst bekannt. — Es ist nicht möglich, dass bei der Anwendung der Rhodansalze zum Reserviren von Anilinschwarz Persulfocyan gebildet wird, sonst würde man niemals Weiss, sondern, infolge der Fixirung von unlöslichem Canarin, Gelb bekommen. Rhodanüre können aber bedeutende Mengen Chlor verschlucken, ehe sie Persulfocyan bilden, und die so erhaltenen Oxydationsproducte sind noch löslich und farblos. (Henri Schmid, Dingl. pol. Journ. 251. 41.)

Xanthogensaure Salze reserviren Anilinschwarz ebenso wie Rhodanüre. (Henri Schmid, Bull. de Rouen, E. Schweizer ebenda.)

Seite 40, Zeile 33. Das Schwarz mit Bleichromat eignet sich namentlich zur Ausführung feiner Druckmuster vorzüglich; die kleinsten Details der Zeichnung treten mit besonderer Schärfe hervor. — Indessen zeigt das Bleichromat-Schwarz einen leichten bräunlichen Ton, den z. B. Kupferschwarz nicht aufweist. (Freundl. Privatmittheilung des Herrn Henri Schmid.)

Seite 95, Zeile 19. Schwarz mit Vanadium. Herr Director Henri Schmid schreibt uns hierzu: Die angegebene Menge Vanadium ist unnützer Weise zu gross, der vierte Theil davon genügt. Je vanadiumreicher, desto schlechter conservirt sich die Farbe. — Auch ist es nicht gerathen, in der Praxis so concentrirte Vanadiumlösungen anzuwenden, wie die angegebene. Bei der homöopathischen Kleinheit der Dosen von Vanadium, welche zur Entwicklung des Anilinschwarz nöthig sind, ist es besser, mit stark verdünnten Lösungen zu arbeiten; man erleichtert sich dadurch die Mischung mit der Farbe und verringert die Fehler, z. B. bei eventuellen Verlusten beim Incorporiren der Vanadiumlösungen in die Farbe. — Endlich empfiehlt es sich, anstatt das Ammonvanadat nur in Salzsäure und Wasser zu lösen, wobei man eine unbeständige, gelbrothe, Chlor entwickelnde, sich spontan reducirende und in der Farbe sich ändernde Lösung enthält, dasselbe gleich in das stabile, in

seinem Aeusseren charakteristische blaugefärbte Vanadiumchlorür zu verwandeln. — Ich habe hierzu Natriumbisulfit vorgeschlagen: 20 g Ammonmetavanadat des Handels werden in 100 cc Salzsäure und 200 cc Wasser gelöst und die Lösung mit käuflichem Bisulfit reducirt. Man erwärmt bis zur Blaufärbung und vollständigen Lösung und verdünnt auf 20 Liter. — 1 Liter dieser Lösung enthält 1 g Ammonvanadat (entsprechend nicht ganz 0,5 g metallischem Vanadium). (H. Schmid, Dingl. Pol. Journ. 251. 43.)

Seite 95, Zeile 36. Bleichromat in Teig wird nach Henri Schmid billiger dargestellt, wenn man das bei der Darstellung verschiedener Beizen, wie der Nitrate und Acetate des Aluminiums und Chroms, durch doppelte Umsetzung mit den entsprechenden Bleisalzen abfallende Bleisulfat in gewaschenem Zustand mit $KNaCrO_4$ (Kaliumbichromat mit Soda neutralisirt) unter zeitweiligem Umrühren in Berührung lässt. Es bildet sich auf diese Weise ebenfalls Bleichromat, welches für Anilinschwarz rein genug ist, nachdem es durch Decantiren von den löslichen Sulfaten befreit worden ist.

Sachregister.

(Die beigesetzten Ziffern bedeuten die Seitenzahlen; * bedeutet Abbildung.)

Aetzartikel der Blaufärberei 84.
Aetzen des Anilinschwarz 42.
Alizarinschwarz 93.
Aluminium, chlorsaures 99.
Analysen von Anilinschwarz 2. 9. 13. 16. 17. 19. 23.
Anilin des Handels, damit erhältliches Schwarz 74.
— Werthbestimmung 86.
Anilin, -bichromat 23. 53. 54.
— -blau 4. 5. 63. 64.
—, chlorsaures 17. 18. 35.
— ferricyanür 37. 53.
— ferrocyanür 17. 37. 53. 94. 96.
— grau (Mureïne) 56.
— kiesselfluorwasserstoffsaures 7. 32.
— salpetersaures 1.
Anilinsalz, Werthbestimmung 87.
—, basisches 31. 35.
Anilinschwarz in Pulver oder Teig 6. 7. 11. 26. 97.
Anilinschwarz mit Cer 35.
— mit Chloraten (chlorsaurem Eisen u. s. w.) 38. 62. 64. 78. 97.
— mit chromsaurem Kupfer 32, Blei 32. 39. 105.
— mit Eisenchlorid 77.
— mit Ferri- und Ferrocyansalzen 5. 17. 53. 94.
— mit Kaliumchromat 1. 4. 28.
— mit Manganoxyden 35. 57. 60. 81.
— mit Natriumsulfhydrat 61.
— mit Nitrat 78.
— mit unlöslichen Chromaten 32. 39. 55.
— mit Uransalzen 60.
— mit Vanadiumsalzen 15. 39. 60. 63. 84. 95.
— mit Weinsäure 31. 60.
Anilinschwarz im Zeugdruck in Verbindung mit Alizarinroth 94. 95.
— mit Bleichromat 95. 96.
— mit Dampffarben 75.
— mit Echtblau 66.
Anilinschwarz mit Nanking 76.
— mit Orange und Roth 76.
— mit reducirtem Indigo 75.
—, billiges für Kettengarne 73.
— -Conversion 83.
—, Entfärben des 61.
— Färbeverfahren in Nordfrankreich 54.
— ohne Metallsalze erzeugt 7. 21.
—, unvergrünliches 7. 22. 30. 49. 54. 69. 99. 100.
Anilinviolett (Mauveïn) 4. 6.
Azurin 27.

Benzoschwarz 93.
Blauholzschwarz 73. 93.
Bleichromat in Teig 95. 105.

Cachou 83.
Cerbisulfat 35.
Chloranil 2.
Chlorate, Anwendung und Verbrauch 38. 40.
—, Werthbestimmung 89.
Chlorsäure, Einwirkung auf Anilin 25.
Chromat des Anilinschwarz 15. 24.
Chromgelb in Teig 95. 105.
Chromorange 77.
Chrom, wolframsaures 33.
Chromsaures Chromoxyd 55.
— Eisenoxyd 33.
Conversionsfarben 83.
Curcumin 82.

Dämpfen von Anilinschwarz, Einfluss auf die Echtheit 30.
Diamantschwarz 69. 100.
Diaminschwarz 93. 101.
Diazotirtes Schwarz 93. 100.
Diparadiamidodiphenylamin 14. 20.
Diphenylphenylendiamin 20.
Direct-Schwarz 22.
Dunkelblau mit Anilin 64.

Echtheit des Anilinschwarz 90.
Eisensalz, Einwirkung auf Anilin 2. 4.
Eisenoxydsalzlösung 66.
Eisenanilsalz 10.
Elektrolytische Bildung des Anilinschwarz 11. 12. 19. 21.
Emeraldin (Anilinblau) 4. 5. 18. 20. 23. 27. 63. 64.
Entfärben des Anilinschwarz 61. 62.

Ferricyanammonium 29.
Ferricyananilin 37. 53.
Ferrocyananilin 17. 37. 53. 94. 96.
Ferrocyanammonium 50.
Fixation von Anilinschwarz 77.

Garntrocken- und Oxydirmaschine* 68. 70. 71.

Hänge-Schwarz 22.
Halbseide, Färben 72. 102. 103.
—, Drucken 98.
Handdruckfarbe 34.

Indigo, gefällter 76.
Indisin 4.

Kali, chlorsaures, Werthbestimmung 89.
—, doppeltchromsaures 24. 89.
Kaliumpermanganat 6. 7. 12.
Kreuzbeerenextrakt 81, -lack 82.
Kupferchlorid 1. 6.
Kupferanilsalz 10.
Kupfersalze, Anwendung im Zeugdruck 28.
Kyanol (Anilin) 1.

Manganbister und Anilinschwarz 28. 57. 82.
Mather und Platt*, Oxydirapparat 40.
Mauveïn (Perkin's Violett) 4. 6.
Metall-Anile (Metall-Aniline) 10. 33.
Metalle und Metallsalze, Einfluss auf die Bildung von Anilinschwarz 23. 35.
Meta-Schwarz 93. 100.
Methylblau 81.
Methylgrün 82.
Mureïne (Anilingrau) 56.

Nachbehandlung der Anilinschwarz-Färbungen 64. 65. 73. 77.
Naphtylamin, Braun mit 58. 69. 80. 98.
Natron, doppeltchromsaures 24. 90.
Natriumhyposulfit als Reserve 80.
Natron, chlorsaures 89.

Oxydations-Haspel für Garne von C. G. Haubold jr.* 70. 71.
Oxydir-Apparate von Mather und Platt* 40.
— von C. A. Preibisch* 45.
— von Emil Remy* 47.
— von Theilig & Klaus für lose Baumwolle* 67.
— von Theilig & Klaus für Baumwollgarn* 68.
Orthotoluidin, Schwarz mit 58. 74.

Paratoluidin, Braun mit 74.
Phenylendiamin 14.
Primerose-Lack 82.
Probedruck und Probefärben 86.
Pseudomorphose 18.

Quecksilbersalze 58.

Reserven unter Anilinschwarz 39. 42. 79. 105.
Rhodankupfer (white paste) 34.
Rhodanverbindungen als Reserven unter Anilinschwarz 39. 105.
Russschwarz 97.

Schwarze Baumwollfärbungen, Prüfung 91 ff.
Schwefelkupfer 31. 94. 96. 107.
Seide, Färben mit Anilinschwarz 57.
Stärkezusatz bei dem Färben von Anilinschwarz 69. 70. 73.
Sulfosäure des Anilinschwarz 12. 13.

Trockenmaschine für Garne* 70. 71.

Uransalze 60.

Vanadinsulfat 81.
Vanadiumchlorür 106.
Vanadiumlösung 84. 95. 105.
Vanadiumsalze, Einfluss auf die Bildung von Anilinschwarz 15. 39. 60. 63.
Vergrünen des Anilinschwarz und Verhütung desselben 22. 24. 49. 64. 65. 69.
— Prüfung auf Vergrünlichkeit 91.

Wasserstoffsuperoxyd 5.
White paste (Rhodankupfer) 34.
Wolle, Färben mit Anilinschwarz 56. 57. 66.

Xanthogensaure Salze als Reserven unter Anilinschwarz 105.
Xylidin, Olivbraun mit 68. 74.

Namenregister.

(Die beigesetzten Ziffern bedeuten die Seitenzahlen.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation 69.
Alland 7. 54. 60.

Beale 6.
Beissenhirtz 2.
Bolley 6.
Boboeuf 6. 24. 52. 91. 99.
Brandt 38.
Bretonnière, L. 61.
Bühring 42.

Calm 20.
Calvert, Crace 2. 27.
Caro 6. 22.
Cartier 68.
Carvès 56.
Cassella & Co., Leop. 91. 100. 101.
Clift 2. 27.
Coquillion 11. 62.
Cordillot 24. 29.

Dale 6.
D'Andiran 39.
Delory 66.
Dépierre 62.
Depouilly, P. 6.
Dollfus, Mieg & Co. 26.
Dullo 7.
Durand, Huguenin & Co. 82.

Engel, Gustave 26.

Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse 97.
Farbwerke in Höchst 91. 97. 99.
Firmenich 60.
Frey 38.
Frey, Ernst 85.
Fritzsche 1.

Ganzer 26.
Gilliard, Monnet & Cartier 68.
Glanzmann 9. 23. 57.
Glenck 40. 79.
Gonin 57. 59.
Goppelsroeder 12. 13. 23. 40.
Gouillon 64.
Grawitz 10. 35. 62. 63. 64. 65.
Guyard, Antony (Hugo Tamm) 15. 21. 39. 63.

Haeffely & Co. 65.
Hartmann, C. 74.
Haubold jr., C. G. 70.
Hermsdorf & Co., Louis 91. 100.
Heyl & Co., Gebr. 7. 26.
Higgin 10. 33. 56.
Hofmann, A. W. 1. 2.
Hommey 64.
Huguenin, Schwartz & Conilleau 30.

Jarosson 60.
Jeanmaire 65.
Jeanolle 64.

Kay 6.
Kayser 13. 16.
Kertész 4. 25. 42. 44. 49. 87. 91. 97. 102.
Kirkham 6.
Klaus 66.
Koechlin frères 65.
Koechlin, Camille 29. 31.
Koechlin, Horace 42.
Kopp, Ed. 74.
Kopp, Emil 3. 23. 28. 29.
Krafft, O. 42.
Kruis 10.

Ladureau 63.
Lanny 61.
Lange, H. 72.
Lauber 34. 42. 90.
Lauth, Ch. 5. 6. 24. 30. 34. 39. 57.
Lehne 69. 102.
Leriche 63.
Liechti 17. 23.
Lightfoot 28. 35. 52. 56.
Lohmann 91. 102.
Lowe 2. 27.
Lucas 32.

Mather und Platt 40. 41.
Meyer, Rich. 12.
Monnet 68. 91. 99.
Müller, Armand 7.
Müller-Pack 30. 60. 61.

Narath 60.
Nietzki 8. 13. 14. 16.
Noelting 5. 6.

Oehler, K. 98.
Orr, John Bryson 64.

Paraf, Alfred 7. 24. 33. 40. 55.
Paraf-Javal 55.
Perkin, W. 6. 26.
Persoz 3. 24. 57. 59.
Pinckney 60.
Preibisch, C. A. 45.
Price 6.
Prud'homme 22. 39. 42. 74.

Reimann 56. 57.
Remy, Emil 47.
Rettig 68.
Rheineck 8. 23.
Rosenstiehl 21. 50.
Runge 1. 27.
Rusterholz 91.

Sansone 40.
Schiff 10. 33.
Schlatter, K. 100.
Schlumberger, E. 37.
Schlumberger, Albert 30. 38. 97.
Schmid, Henri 40. 89. 93. 105.
Schmidlin 39.
Schultz, Gust. 86.
Spirk, A. 34.
Stein, G. 86.
Storck 39.
Strobel 39.
Suida 17. 23.
Sumner & Co., John M. 34.

Tamm, Hugo (Antony Guyard) 15. 21. 39. 63.
Tantin 60.
Theilig und Klaus 66.
Thirault 56.

Villon, A. M. 86.
Vinaut, de 61.

Wagner, L. 63.
Wegelin 39.
Wehrlin 37.
Weiler, Ed. 72.
Welter, E. 47.
Williams, Greville 6.
Willm 2.
Witz 16. 31. 39. 42. 54. 61. 63.
Wolf, Gebr. 91. 100.
Wolff, H. 86.
Wood 27.
Wright 27.

Zuercher 42.

Pierer'sche Hofbuchdruckerei. Stephan Geibel & Co. in Altenburg.

No. 1.



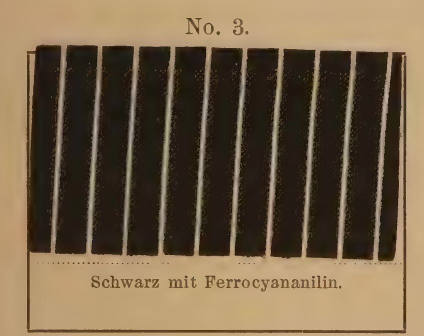
Schwarz mit Schwefelkupfer.

No. 2.



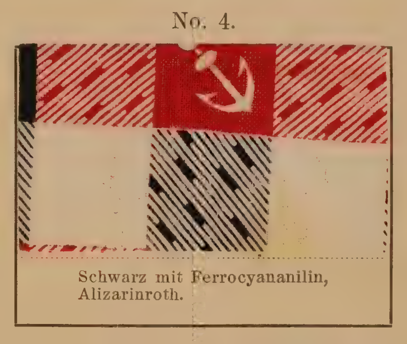
Schwarz mit Schwefelkupfer, Alizarinroth.

No. 3.



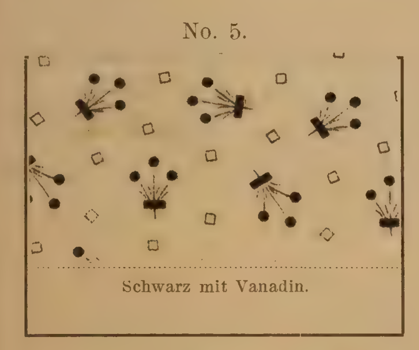
Schwarz mit Ferrocyananilin.

No. 4.



Schwarz mit Ferrocyananilin, Alizarinroth.

No. 5.



Schwarz mit Vanadin.

No. 6.



Schwarz mit Bleichromat.

No. 7.



Schwarz mit Bleichromat auf Türkischroth.

No. 8.



Schwarz mit Schwefelkupfer, Weiss-Reserve.



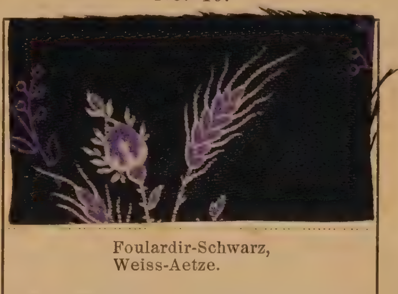


No. 9.



Foulardir-Schwarz mit
Ferrocyananilin, Weiss-Reserve.

No. 10.



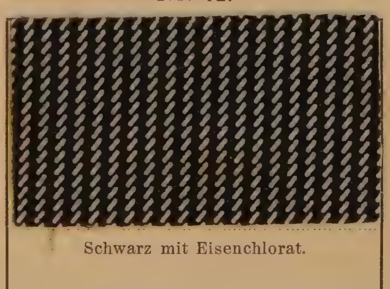
Foulardir-Schwarz,
Weiss-Aetze.

No. 11.



Foulardir-Schwarz,
Weiss-Reserve (Kertész).

No. 12.



Schwarz mit Eisenchlorat.

No. 13.



Anilinschwarz in Teig,
Russschwarz.

No. 14.



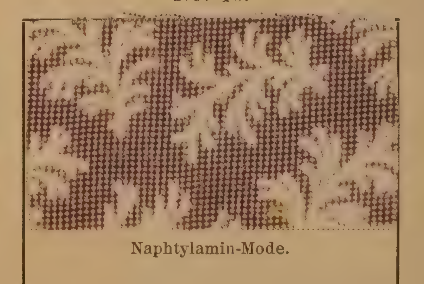
Anilinschwarz auf Satin.

No. 15.



Anilinschwarz auf Halbseide.

No. 16.

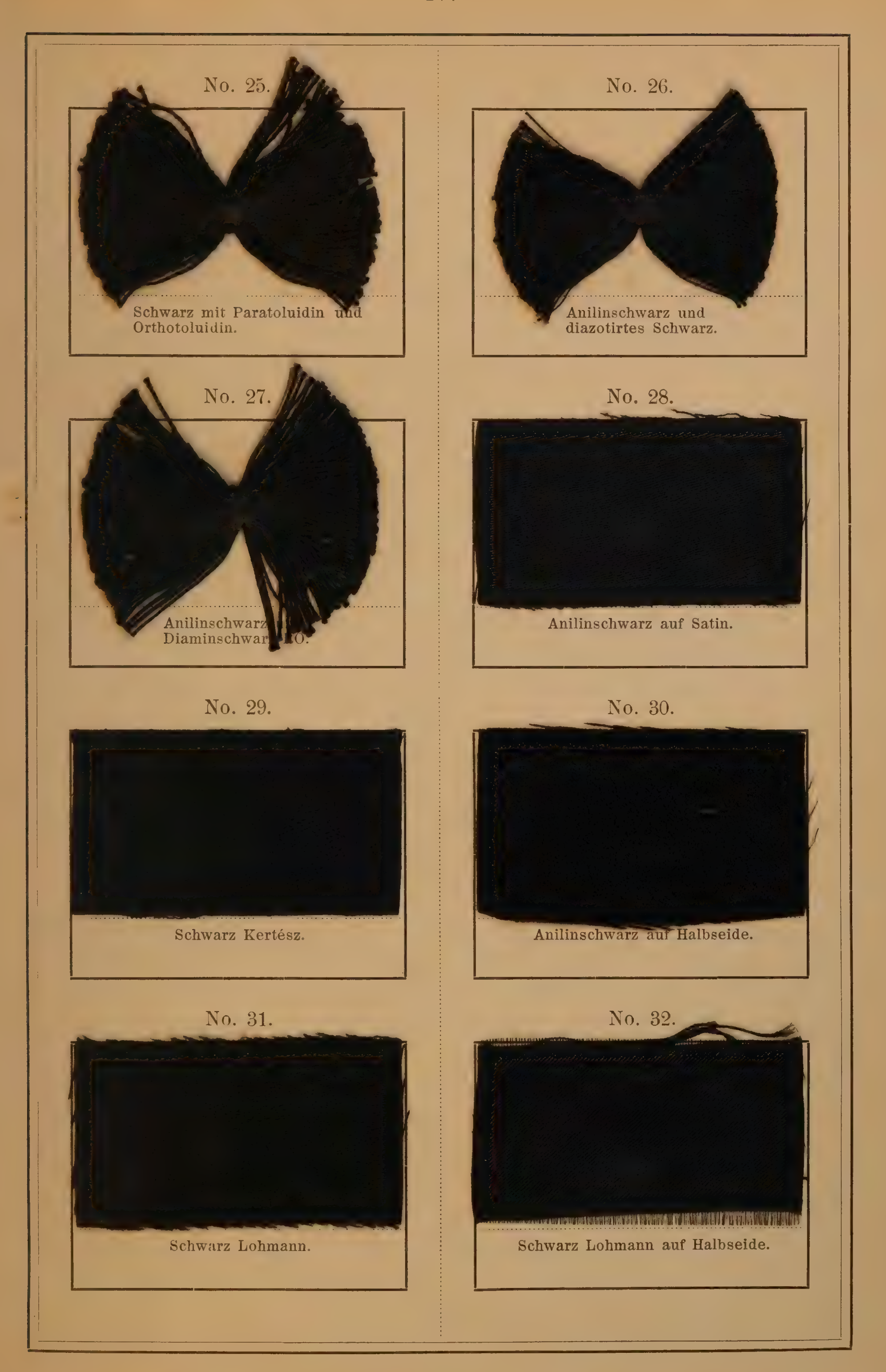


Naphtylamin-Mode.




No. 17.
Schwarz Boboeuf.
No. 18.
Schwarz Monnet.
No. 19.
Schwarz (Höchster Farbwerke).
No. 20.
Schwarz L.
No. 21.
Anilinschwarz auf Ramie.
No. 22.
Anilinschwarz auf loser Baumwolle.
No.
No. 24.




No. 25.
Schwarz mit Paratoluidin und Orthotoluidin.
No. 26.
Anilinschwarz und diazotirtes Schwarz.
No. 27.
Anilinschwarz
Diaminschwar
No. 28.
Anilinschwarz auf Satin.
No. 29.
Schwarz Kertész.
No. 30.
Anilinschwarz auf Halbseide.
No. 31.
Schwarz Lohmann.
No. 32.
Schwarz Lohmann auf Halbseide.









